This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

https://books.google.com

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Digitized by Google

CARL ZEISS
Bibliothek
Jena

J.C. Annalen
EX LIBRIS

DES DEUTSCHEN MUSEUMS
VON MEISTERWERKEN DER
NATURWISSENSCHAFT UND
TECHNIK ▫ ▫ MÜNCHEN
GESTIFTET v.
Carl Zeiss, Jena

ZA 42 (216.1870

Bibliothek des Deutschen Museums
057000577989

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXL.

CARL ZEISS
Bibliothek
Jena

Digitized by Google

Digitized by Google

CARL ZEISS
Bibliothek
Jena

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ZWANZIGSTER BAND.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTVIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDSECHSZEHNTER.

NEBST VIER FIGURENTAFELN

LEIPZIG, 1870.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

( )
Z.A.42.

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes CXL der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber den Einfluſs der ponderablen Molecüle auf die Dispersion des Lichtes und über die Bedeutung der Constanten der Dispersionsformeln; von E. Ketteler 1

II. Ueber das Tönen erhitzter Röhren und die Schwingungen der Luft in Pfeifen von verschiedener Gestalt; von C. Sondhaufs . 53

III. Ueber chromsaure Salze; von C. Freese 76

IV. Thermochemische Untersuchungen; von J. Thomsen . . . 88

V. Ueber die Säuren des Stickstoffs, Phosphors und Arseniks.

V. Fortgesetzte Untersuchungen über Flüssigkeitsketten; von J. W. Müller 114

VI. Untersuchungen über elektrische Staubfiguren; von W. v. Bezold 145

VII. Bildungsgesetz der Kundt'schen Staubfigur; von Th. Karrafs 160

VIII. Elektrophormaschine zum Laden von Batterien; von P. Riefs 168

IX. Die Messung der Lichtabsorption durchsichtiger Medien mittelst des Spectralapparates; von Vierordt 172

X. Bemerkung über Inductionsfunken; von A. Weinhold . . . 176

(*Geschlossen am* 20. *Mai* 1870.)

Digitized by Google

Zweites Stück.

Seite

I. Ueber den Einfluſs der ponderabelen Moleküle auf die Dispersion des Lichts und über die Bedeutung der Constanten der Dispersionsformeln; von E. Ketteler (Schluſs) 177

II. Ueber das Tönen erhitzter Röhren und die Schwingungen der Luft in Pfeifen von verschiedener Gestalt; von C. Sondhauſs (Schluſs) 219

III. Ueber chromsaure Salze; von C. Freese (Schluſs) 242

IV. Ueber die von bewegten Gasmassen geleistete Arbeit; von L. Boltzmann 254

V. Berechnung der Vibrationen einer Saite mit Rücksicht auf den Biegungswiderstand; von R. Hoppe 263

VI. Ueber Aetzfiguren und die Erscheinungen des Asterismus an Krystallen; von H. Baumhauer 271

VII. Vergleichung des Elektrophors mit der Elektrisirmaschine und der Elektrophormaschine; von P. Riefs 276

VIII. Geschwindigkeit der Molecularbewegung und des Schalls in Gasen; von E. Mulder 288

IX. Ueber die Erzeugung stehender Schwingungen und Klangfiguren in elastischen und tropfbaren Flüssigkeiten durch feste tönende Platten; von A. Kundt 297

X. Ueber elastische Schwingungen; von J. J. Müller 305

XI. Leclanché's Braunstein-Elemente; von J. Müller 308

XII. Ueber das Vorkommen der Augitsubstanz in Meteoriten; von C. Rammelsberg 311

XIII. Der Meteorit von Lodran; von G. Tschermak 321

XIV. Akustische Anziehung und Abstoſsung; von K. H. Schellbach 325

XV. Ueber das Maximum der Dichte und den Gefrierpunkt der Mischungen von Alkohol und Wasser; von Fr. Rossetti . . . 329

Digitized by Google

Seite

XVI. Verfahren, die Beschaffenheit der Flammen nachzuweisen; von L. Dufour 331

XVII. Bemerkung über die Farbe des Jods; von C. Schultz-Sellack 334

XVIII. Platin in Lappland; von Nordenskiöld 336

XIX. Bestätigung der Echtheit des böhmischen Diamanten . . . 336

(*Geschlossen am* 24. *Juni* 1870.)

Drittes Stück.

I. Ueber die Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche; von G. Magnus 337

II. Ueber die specifischen Gewichte des Alkohols und der Gemische von Alkohol und Wasser; von E. H. von Baumhauer . . . 349

III. Ueber den Ausfluſs des Quecksilbers aus gläsernen Capillarröhren; von E. Warburg; 367

IV. Fortgesetzte Untersuchungen über Flüssigkeitsketten; von J. W. Müller (Schluſs) 380

V. Ueber die Bestimmung des Wassers im Eisessig; von F. Rüdorff 415

VI. Ueber die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette und anderer Verbindungen; von Demselben . . . 420

VII. Von der Phosphorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgang einer elektrischen Entladung; von Hrn. Sarasin 425

VIII. Ueber die elektromotorischen Kräfte beim Contact verschiedener Metalle; von E. Edlund 435

IX. Studien über die Eigenschaften der Bilder photographischer Linsen; von H. Vogel 451

X. Ueber die Lichtgeschwindigkeit im Quarze; von V. v. Lang . 460

XI. Ueber die specifische Wärme von Salzlösungen und Flüssigkeitsgemischen; von A. Wüllner 479

Digitized by Google

Seite

XII. Ueber die Schmelzung bleierner Geschosse durch das Aufschlagen auf eine Eisenplatte; von E. Hagenbach 486

XIII. Ein Versuch über das gemeinschaftliche Sieden zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten; von A. Kundt 489

XIV. Ueber den mikroskopischen Tridymit; von F. Zirkel . . . 492

XV. Akustische Anziehung und Abstofsung; von K. H. Schellbach 495

(*Geschlossen am* 22. *Juli* 1870.)

Viertes Stück.

I. Thermochemische Untersuchungen; von J. Thomsen 497

VI. Ueber die Ameisen-, Essig-, Oxal-, Bernstein-, Wein- und Citronensäure S. 497. — VII. Ueber die Chrom-, Kohlen- und Schwefelwasserstoffsäure S. 513. — VIII. Zusammenstellung der Resultate bezüglich der Neutralisation und Basicität der Säuren S. 530.

II. Untersuchungen über die elektriche Entladung; von W. v. Bezold 541

III. Ueber die elektromotorische Kraft des galvanischen Lichtbogens; von Demselben 552

IV. Ueber die Theorie der neuesten Elektrophormaschine und der überzähligen Conductoren; von P. Riefs 560

V. Ueber die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums; von L. Pfaundler und H. Plater . . . 574

VI. Akustische Studien über die Flammen; von E. Villari . . . 588

VII. Ueber das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation; von H. Schneebeli 598

VIII. Ueber die Compensation eines optischen Gangunterschiedes; von J. L. Sirks 621

IX. Erwiderung an Hrn. Most; von L. Boltzmann 635

X. Zur Moleculartheorie und Elektricitätslehre; von L. Lorenz . 644

Digitized by Google

Seite

XI. Zur Theorie der Erdtemperatur; von O. Frölich 647

XII. Bemerkungen über »den Diamant aus Böhmen« von V. L. v. Zepharovich 652

XIII. Merkwürdiger Blitzschlag; von J. G. Fischer 654

XIV. Ueber das Verhältnifs der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volum zu der unter constantem Druck; von Witte 657

XV. Ueber das Minimum der prismatischen Ablenkung; von A. Kurz 658

XVI. Leichte Anfertigung einer Flüssigkeit zur Erzeugung der Plateau'schen Gleichgewichtsfiguren ohne Schwere; von R. Böttger 660

(*Geschlossen am* 16. *September* 1870.)

Digitized by Google

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. — W. v. Bezold, Fig. 1, S. 147; Fig. 2, S. 148; Fig. 3 u. 4, S. 150; Fig. 5, S. 151; Fig. 6 bis 15, S. 155.

Taf. II. — Baumhauer, Fig. 1 u. 1_a, S. 272; Fig. 1_b, 1_c u. 1_d, S. 273 Fig. 2, S. 273; Fig. 3 u. 4, S. 274; Fig. 5, S. 271; Fig. 6, S. 275. —; Boltzmann, Fig. 7, S. 638; Fig. 8, 9 u. 10, S. 642.

Taf. III. — Magnus, Fig. 1, S. 341; Fig. 2, S. 343; Fig. 3, S. 344; Fig. 4 u. 5, S. 345; Fig. 6, S. 346. — W. v. Bezold, Fig. 7 u. 8, S. 542; Fig. 9, S. 545; Fig. 10, S. 546; Fig. 11, S. 547; Fig. 12, S. 548; Fig. 13, S. 549; Fig. 14, S. 550.

Taf. IV. — Villari, Fig. 1 u. 2, S. 590; Fig. 3, S. 597; Fig. 4, S. 592. — W. v. Bezold, Fig. 5, S. 560.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von C. B. Greifs, Bd. 139.

S. 177 mufs der letzte Satz so heifsen:

2) Die isotherme Fläche in den organischen Körpern ist bald ein Umdrehungsellipsoïd wie bei den Krystallen des quadratischen und hexagonalen Systems, bald ein dreiaxiges Ellipsoïd, wie bei den Krystallen des rhombischen, des monoklinischen und des triklinischen Systems.

Zum Aufsatz von L. Overzier, Bd. 139.

S. 657 Z. 12 v. o. statt: thermeabel lies: permeabel

S. 657 Z. 1 v. u. statt: Strömung lies: Störung

Zum Aufsatz von W. v. Bezold, Bd. 140.

S. 56 Z. 13 v. u. statt Taf. V lies Taf. IV

Digitized by Google

1870. ANNALEN No. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXL.

I. *Ueber den Einfluſs der ponderablen Moleküle auf die Dispersion des Lichtes und über die Bedeutung der Constanten der Dispersionsformeln; von Ed. Ketteler.*

(Auszüglich in den Monatsberichten der Berliner Akademie, Februar 1870.)

Die Gesetze der Dispersion des Lichtes, soweit dieselben der experimentellen Forschung zugänglich sind, äufsern sich nach zweifacher Richtung. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes ist nämlich aufser einer Function der Wellenlänge zugleich eine Function der Dichtigkeit des dispergirenden ponderablen Körpers. — Dem entsprechend sind auch die Schwierigkeiten, die sich einer Erweiterung der empirischen Dispersionslehre entgegenstellen, doppelter Art. Die Wellenlängen innerhalb des Spectrums der gewöhnlichen optischen Strahlung und andererseits die Dichtigkeitsvariationen des festen und flüssigen Aggregatzustandes sind in zu enge Gränzen eingeschlossen; es gilt, dieselben zu durchbrechen, um etwa zu anderen naturgemäfseren vorzudringen.

Bereits ist es insbesondere Mascart[1]) gelungen, seine Messungen von Brechungsindices und Wellenlängen über das ultraviolette Spectrum auszudehnen und ihnen eine Schärfe zu geben, die derjenigen, die bisher für das sichtbare Spectrum üblich ist, nicht nachsteht. Durch Mascart's Verdienst ist der Umfang der genau bekannten Strahlung mindestens verdoppelt.

1) *Mascart*, *Annales de l'école normale*, *t. I*, *p.* 219.

Digitized by Google

Was ferner die Abhängigkeit der verschiedenfarbigen Brechungsindices von der Dichtigkeit betrifft, so habe ich angefangen, in die Dispersionsuntersuchung auch den gasförmigen Aggregatzustand hineinzuziehen. Die Beziehungen, die ich mittelst der Interferentialmethode [1]) bereits im Jahre 1865 aufgefunden und die sich neuerdings bei Anwendung des mehr directen Spectralverfahrens bestätigt haben, lassen sich dahin aussprechen, dafs (innerhalb der Versuchsgränzen von mehreren Atmosphären Druck) der Abstand zweier bestimmten Linien eines Gasspectrums der Dichtigkeit des Gases proportional und demzufolge die relative Anordnung dieser Linien im Spectrum von der Dichtigkeit unabhängig ist. Diese Gesetze lassen sich natürlich unter gewissen Restrictionen auf den festen und flüssigen Zustand übertragen; ihnen gegenüber haben sich die Behauptungen Schrauf's [2]), denen zufolge die Länge der Spectren dem Quadrate der Dichtigkeit proportional seyn sollte, als unhaltbar herausgestellt.

2. Auch unsere theoretische Einsicht in das Wesen der Dispersion hat in neuerer Zeit erhebliche Fortschritte gemacht.

Cauchy erklärte dieselbe aus der Discontinuität des Aethers und zwar mittelst der Annahme, dafs der Radius der Wirkungssphäre, innerhalb deren die Aethertheilchen noch merklich auf einander einwirken, vergleichbar sey mit der Länge der Wellen. So gelangte er zu der bekannten unendlichen Reihe:

$$1) \qquad \frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6} + \ldots$$

in der n den Brechungsindex und l die zugehörige innere Wellenlänge (wie sich dieselbe z. B. durch den Arago'schen Interferenz-Versuch direct bestimmen liefse) bedeutet.

1) Ketteler, Beobachtungen über die Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865. — Auszüglich in den Monatsberichten der Berl. Akademie November 1864. — Sitzungsberichte der Niederrhein. Gesellschaft, December 1868.

2) Schrauf, Pogg. Ann. Bd. CXVI, S. 194.

Digitized by Google

Diese innere Wellenlänge l ist mit der dem dispersionsfreien Raume zukommenden, aequivalenten Wellenlänge λ durch die Relation $\lambda = n \cdot l$ verknüpft.

Die in Rede stehende Reihe scheint hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit noch von Niemanden geprüft zu seyn.

Um n direct als Function von λ zu bestimmen, kehrt Cauchy unter gewissen Voraussetzungen über die Gröfsenverhältnisse der Constanten $A, B, C \ldots$, deren Berechtigung übrigens von Christoffel [1]) bestritten wird, obige Reihe um und erhält so die folgende:

$$2) \qquad n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \frac{d}{\lambda^6} + \ldots,$$

eine Reihe, die ihrer Bequemlichkeit wegen zumeist zu numerischen Verificationen gebraucht wird.

Redtenbacher [2]) denkt sich die ponderablen Medien, also diejenigen, denen einzig ein Dispersionsvermögen zukommt, in der Weise gebildet, dafs jedes ponderable Molekül mit einer Atmosphäre von verdichtetem Aether umgeben ist. Er schreibt die Dispersion der Totalwirkung dieser sogenannten Dynamiden auf die schwingenden Aethertheilchen zu und gelangt schliefslich zu folgendem Ausdruck:

$$3) \qquad \frac{1}{n^2} = a + \frac{b}{\lambda^2} + c\lambda^2.$$

Derselbe würde also neben dem Quadrate der reciproken Wellenlänge noch das Quadrat der directen erfordern, er ist aufser von Müller [3]) in Freiburg von Verdet [4]) und Mascart [5]) numerisch geprüft worden, hat aber diese Probe nicht bestanden (vgl. indefs §. 15 Anm.).

In neuerer Zeit ist die Theorie Cauchy's von Christoffel (l. c.) fortgebildet worden. Derselbe zeigte nämlich, dafs auf Grundlage der Cauchy'schen Annahmen den

1) Christoffel, Pogg Ann. Bd. CXVII, S. 27.
2) Redtenbacher, Dynamidensystem, Mannheim 1857.
3) Müller, Pogg. Ann. Bd. CV, S. 545.
4) *Verdet, Ann. d. chim. 3. série, t. LXIX, p.* 480.
5) *Mascart, l. c. p.* 263.

Digitized by Google

beiden ersten Coëfficienten A und B der Reihe 1 jeder endliche Werth beigelegt werden darf, während für alle übrigen eine sehr rasche Abnahme eintritt, insofern nämlich jeder folgende Coëfficient sich zum vorhergehenden wie eine Gröfse von der Ordnung ϱ^2 verhält, unter ϱ den Radius der Wirkungssphäre verstanden. — Wenngleich nun Christoffel es der Erfahrung überlassen will, zu entscheiden, bis zu welcher Gröfse von $l = \frac{\lambda}{n}$ alle nach dem zweiten folgenden Glieder als unwesentlich vernachlässigt werden dürfen, so ist er doch geneigt, gerade den optischen Schwingungen Wellen von solcher ausreichenden Länge zuzulegen. Die Cauchy'sche Reihe 1 reducirt sich also nach Christoffel, wenigstens für diese, auf:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2}.$$

Endlich hat Briot [1]) in seinen vortrefflichen Essais das Phänomen der Dispersion in der eingehendsten Weise behandelt. Briot denkt sich die Constitution der durchsichtigen Medien ähnlich wie Redtenbacher, unterstellt also, dafs die Dichtigkeit des zwischen den ponderablen Atomen enthaltenen Aethers von Zelle zu Zelle periodisch variire. — Je nachdem nun angenommen wird, dafs die Dispersion entweder wesentlich von der directen Einwirkung der ponderablen Moleküle auf die schwingenden Aethertheilchen herrühre, oder aber, dafs sie wesentlich durch die periodischen Dichtigkeitsänderungen des Aethers, also ohne directe Intervention der Körpertheilchen bewirkt werde, je nachdem erhält man für die Abhängigkeit des Brechungsindex von der zugehörigen innern Wellenlänge verschiedene Ausdrücke. Da ich später auf die Theorie Briot's ausführlicher zurückkomme, so bemerke ich hier nur, dafs Briot die erste Möglichkeit, — sie verlangt die Formel:

1) *Essais sur la théorie mathématique de la lumière, Paris* 1864. — Deutsche Uebersetzung von W. Klinkerfues, Leipzig 1867. — Ueber weitere Bearbeitungen der Dispersionstheorie s. u.

Digitized by Google

4) $$\frac{1}{n^2} = \alpha + \beta l^2 + \ldots,$$

für unwahrscheinlich hält, und dafs ihn der Verfolg der zweiten zur Cauchy'schen Reihe 1 führt, von der aber der Vereinfachung der Rechnung wegen nur die beiden ersten Glieder entwickelt werden. Briot also wie Christoffel gelangen von sehr verschiedenen Annahmen aus zu der nämlichen Gleichung:

5) $$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2}.$$

Nach Christoffel enthalten die Constanten A und B die Wirkungsfunction und Dichtigkeit des reinen Aethers, nach Briot dagegen aufserdem noch die Amplitüden der periodischen Ungleichheiten des durch die Körpertheilchen modificirten Aethers.

3. Christoffel gibt auf Grund der Erfahrung der Constanten B das negative Zeichen, und indem er weiter $A = \frac{2}{n_0^2}$, $B = -\frac{\lambda_0^2}{n_0^4}$ setzt, schreibt sich Gleichung 5 auch so:

$$\left(\frac{n_0}{n}\right)^4 - 2\left(\frac{n_0}{n}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 = 0.$$

Und wenn man nach n auflöst:

5b) $$n = \frac{n_0\sqrt{2}}{\sqrt{1+\frac{\lambda_0}{\lambda}} + \sqrt{1-\frac{\lambda_0}{\lambda}}},$$

welche Gleichung dann zu numerischen Verificationen benutzt wird. n_0 ist der der Wellenlänge λ_0 entsprechende Index, beide also sind dem durchsichtigen Medium charakteristisch; der erstere gilt Christoffel als Maafs des Refractionsvermögens, die letztere als Maafs des Dispersionsvermögens. Ich hebe hervor, dafs Briot auch diese Interpretation der Constanten A und B einfach adoptirt hat.

Was nun den Werth derselben betrifft, so ist von vornherein klar, dafs eine derartige Definition ohne zwingende innere Gründe eine willkührliche bleibt. Setzt man in der Christoffel'schen Formel $\lambda = \infty$, so erhält man

Digitized by Google

$n = n_\infty = \frac{n_0}{\sqrt{2}}$, setzt man dagegen $\lambda = \lambda_0 + \delta\lambda$, so wird n imaginär. $\frac{n_0}{\sqrt{2}}$ und n_0 sind also zwei Gränzbrechungsindices, ersterer auf der ultrarothen, letzterer auf der ultravioletten Seite des Spectrums.

Hat nun Christoffel es vorhin der Erfahrung überlassen wollen, zu entscheiden, bis zu welchem Gliede die Reihe I fortgesetzt werden müsse, und nimmt er sogar an, dafs bei abnehmendem λ die Einschränkung auf zwei Glieder einmal nicht mehr genügen werde, so giebt er hier eine Interpretation der Coëfficienten A und B, die gerade einen Gränzstrahl verlangt. — Andererseits soll zwischen den beiden Gränzindices n_∞ und n_0 die feste Relation bestehen: $n_0 = n_\infty \sqrt{2}$, eine Relation, die offenbar, falls sie ohne Rücksicht auf die Dichtigkeit aufgestellt wird, am ehesten für den Gaszustand gelten müfste. Da nun der Index zwischen den Gränzen n_∞ und n_0 ganz continuirlich verläuft, so läge der Fall vor, dafs ein Gas hart an der Gränze der Verdünnung einen ultrarothen Gränzstrahl n_∞ hätte, der von der Einheit nur wenig verschieden wäre, während der ultraviolette Gränzstrahl für einen allerdings sehr kleinen Werth von λ den Werth $n_0 = \sqrt{2}$ hätte. Den intermediären Farben kämen also sämmtliche Indices zu zwischen den Gränzen $n = 1$ und $n = 1{,}414$.

Dafs gegen die Möglichkeit eines solchen Verhaltens nichts einzuwenden ist, versteht sich wohl von selbst. Die Christoffel-Briot'sche Interpretation wird jedoch in der hier besprochenen Form sofort hinfällig, wenn es sich zeigen sollte, dafs die Darstellung der Dispersionserscheinungen eine gröfsere Anzahl Glieder verlangt. Ich werde nachweisen, dafs man auch dann noch die Idee der Gränzstrahlen als eine berechtigte beibehalten darf, dafs jedoch dann die beiden Gränzindices n_0 und n_∞ in eine von einander unabhängige Stellung eintreten.

4. Das Vorstehende dürfte genügen, um hinsichtlich der Anforderungen, die man an eine rationelle Dispersionsformel

Digitized by Google

zu stellen berechtigt ist, folgende vier Hauptpunkte hervorzuheben.

1) Eine rationelle Formel mufs bei einer bestimmten Dichtigkeit des dispergirenden Mittels für den ganzen Umfang der Strahlung, soweit sie gemessen ist, die einzelnen Farben in *richtiger* räumlicher Aufeinanderfolge aus den Wellenlängen berechnen lassen.
2) Ihren Constanten mufs, etwa in analoger Weise wie bei der Interpretation Christoffel's, eine specifisch physikalische Bedeutung untergelegt werden können.
3) Bei Dichtigkeitsänderungen seitens der dispergirenden Substanz müssen diese Constanten in einer einfachen, den Gasversuchen entsprechenden Weise an den Aenderungen der Molekular-Constitution participiren. Speciell also müssen
4) an der Gränze der Verdünnung sämmtliche Indices gleichzeitig den Gränzwerth 1 erreichen.

Was insbesondere die Optik der Krystalle betrifft, so betrachtet Briot ein krystallinisches Medium als ein isotropes, das nach drei auf einander senkrechten Richtungen ungleiche Compressionen, resp. Dilatationen erfahren hat. Wäre diese Unterstellung mehr als eine blofs mathematische Fiction, so müfsten die drei Hauptspectren eines zweiaxigen Krystalles durch dieselbe Dispersionsformel umfafst werden, d. h. durch Formeln, deren Constanten zu einander in dem analogen Verhältnisse ständen wie die Constanten einer amorphen Substanz bei drei auf einander folgenden Dichtigkeitsänderungen.

Nachfolgende Abhandlung hat sich nun die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob irgend einer der bisher vorgeschlagenen theoretischen Ausdrücke den Anforderungen, die man an das rationelle Dispersionsgesetz stellen mufs, Genüge leistet. Die Arbeit[1]) ist folglich ihrer Natur nach grofsentheils

1) Sie steht im engsten Zusammenhang mit der vorerwähnten, ihrer aufsergewöhnlichen Schwierigkeiten wegen noch nicht zum Abschlufs gelangten spectrometrischen Untersuchung der Gase und Dämpfe und ist mit Rücksicht auf diese unternommen worden.

Digitized by Google

eine rechnende und darum eine äufserst mühsame gewesen. Ich habe es mir jedoch nicht verdriefsen lassen, eine gröfsere Anzahl durchsichtiger Substanzen in der mannigfachsten Weise der Rechnung zu unterziehen. Hoffentlich ist es mir gelungen, die oben angeführten Kriterien sachgemäfs zu verwenden und schliefslich mit Zurückweisung aller übrigen eine einzige Form bezeichnen zu können, die dem heutigen Standpunkt der Theorie sowie den bis jetzt vorliegenden Messungen vollständig entspricht.

I.

Empirische Aufstellung der Dispersionsformel.

5. Wie schon aus dem Vorstehenden erhellt, ist die Zahl der zu vergleichenden Ausdrücke eine beträchtliche. Dieselben unterscheiden sich zunächst dadurch, dafs die einen die Wellenlänge λ des leeren Raumes (am genauesten bestimmbar durch Beugungsversuche), die anderen die innere Wellenlänge l des dispergirenden Körpers (direct bestimmbar durch Interferenz-Versuche) enthalten. Nun ist von den beiden angeführten Cauchy'schen Reihen nur die erstere der unmittelbare Ausflufs aus der Theorie und die zweite aus jener nicht ohne Einwürfe abzuleiten. Ich darf folglich von den beiden Reihen die bekanntere zweite ganz aufser Acht lassen. Umgekehrt freilich macht es Mascart [1]), dessen Resultate mit Abrechnung dieses Punktes in den numerischen Verificationen mit den meinigen übereinstimmen.

Eine weitere Verschiedenheit der concurrirenden Ausdrücke liegt darin, dafs die einen fortschreiten nach aufsteigenden, die anderen nach absteigenden Potenzen der Wellenlänge, und dafs sogar die Redtenbacher'sche Formel je ein Glied beider enthält.

Endlich würde drittens zu entscheiden seyn, bis zu welcher Potenz die Reihen fortzuführen sind, um der Erfahrung am vollkommensten zu genügen.

Bei dieser Untersuchung wird offenbar vom Standpunkt *a posteriori* aus diejenige Reihe, resp. diejenige Combination

1) *Mascart*, *Ann. d. l'écol. norm. t. I, p.* 263.

Digitized by Google

von Reihen den Vorzug verdienen, die bei gleicher Brauchbarkeit die kleinste Anzahl Constanten, also die stärkste Convergenz besitzt.

Als diejenigen Messungen, die sich für die vorliegende Vergleichung am vortheilhaftesten verwerthen lassen, bezeichne ich zunächst die Versuchsreihen von Mascart über die Brechung des ordinären Strahls des Kalkspaths und eines Flintglases von Rossette. Beide umfassen neben dem gewöhnlichen optischen Spectrum auch einen mehr oder minder grofsen Theil des ultravioletten. Sodann kommen die Messungen von van der Willigen, betreffend die Indices des Wassers und eines Merz'schen Flintglases; bei letzterem sind innerhalb des gewöhnlichen Spectrums nicht weniger als 52 Fraunhofer'sche Linien berücksichtigt worden.

6. Allen Rechnungen werden die Längen der Wellen (λ) als unabhängige Variable zu Grunde gelegt. Was daher die Genauigkeit dieser Zahlen betrifft, so habe ich die von verschiedenen Beobachtern gegebenen Wellenlängen der hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien zu folgender kleinen Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

	A	*a*	*B*	*C*	*D*
Ångström	0,75998	0,71839	0,68658	0,65608	0,58881
van der Willigen	0,76029	0,71836	0,68657	0,65602	0,58875
Ditscheiner	—	—	—	0,65592	0,58878
Mascart	—	—	0,68667	0,65607	0,58880
Mittelwerth	0,76013	0,71838	0,68661	0,65602	0,58878

	E	*b*	*F*	*G*	*H*
Ångström	0,52682	0,51659	0,48599	0,43066	0,39675
van der Willigen	0,52677	0,51656	0,48600	0,43078	0,39682
Ditscheiner	0,52683	0,51656	0,48595	0,43089	0,39667
Mascart	0,52678	0,51655	0,48596	0,43075	0,39674
Mittelwerth	0,52680	0,51656	0,48597	0,43077	0,39674

Digitized by Google

Die hier stehenden Werthe sind erhalten, indem man beispielsweise die von Ängström gegebenen Zahlen durch die entsprechenden Mascart's dividirte, aus allen so erhaltenen Quotienten das Mittel nahm und nun schliefslich sämmtliche Ängström'sche Werthe durch diesen Quotienten theilte. So sind sämmtliche Zahlen auf das gleiche absolute Maafs Mascart's reducirt. Man ersieht aus der Tabelle, dafs die erhaltenen Mittelwerthe von den Messungen Mascart's nur um wenige Einheiten der fünften Stelle differiren. Am unsichersten ist der Werth für *A*, welcher Umstand jedoch für unsere Zwecke von geringer Bedeutung ist.

Mascart hat den genannten Wellenlängen des gewöhnlichen Spectrums für das ultraviolette noch die folgenden hinzugefügt.

L	0,38190	*P*	0,33602
M	0,37288	*Q*	0,32856
N	0,35802	*R*	0,31775
O	0,34401.		

Wie ihr Urheber ausdrücklich erklärt, kommt die Genauigkeit dieser Werthe der der obigen gleich.

Die gesammte Strahlung, so weit sie scharf gemessen ist, umfafst also ein Bereich von etwa $1\frac{1}{2}$ Octaven.

7. Die Brechungsindices des ordinären Strahles des Kalkspaths, sowie sie von Mascart mittelst eines Prisma vom brechenden Winkel 60° 20″ erhalten wurden, sind folgende:

	Kalkspath. Ord. Strahl.		
A	1,65013	*H*	1,68330
a	1,65162	*L*	1,68706
B	1,65296	*M*	1,68966
C	1,65446	*N*	1,69441
D	1,65846	*O*	1,69955
E	1,66354	*P*	1,70276
b	1,66446	*Q*	1,70613
F	1,66793	*R*	1,71155
g	1,67620.		

Digitized by Google

Bezüglich ihrer Genauigkeit bemerke ich, dafs dieselben von den älteren Rudberg'schen Werthen nicht unbeträchtlich differiren. Einen sichereren Anhalt geben die weiteren Rechnungen selbst, und ich bemerke daher nur vorgreifend, dafs der mittlere Fehler nicht über 2 bis 3 Einheiten der fünften Decimale hinausgeht.

8. Vorstehende Zahlenreihe ist bereits von Mascart und von Christoffel mit der Christoffel-Briot'schen Formel verglichen worden. Denkt man sich diese unter der Form:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2}$$

und setzt $\frac{1}{l^2} = \frac{n^2}{\lambda^2}$, so genügen zwei einzelne Beobachtungspaare, um A und B und folglich auch nach §. 3 n_0 und λ_0 zu erhalten. Demgemäfs findet man A und B aus den Gleichungen:

$$B = \frac{\frac{1}{n^2_\alpha} - \frac{1}{n^2_\beta}}{\frac{n^2_\alpha}{\lambda^2_\alpha} - \frac{n^2_\beta}{\lambda^2_\beta}}, \quad A = \frac{1}{n^2_\alpha} - B\frac{n^2_\alpha}{\lambda^2_\alpha}.$$

Mascart verwendet hierzu die Strahlen D und N; ich wähle b und O, Christoffel selbst bestimmt seine Constanten mittelst eines eigenthümlichen Verfahrens aus sämmtlichen Beobachtungen, so dafs sowohl die Fehler aller Indices sowie die aller Wellenlängen gleichzeitig ausgeglichen werden.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Indices findet man in folgender Tabelle zusammengestellt.

Digitized by Google

Tabelle 2.

	Christoffel'sche Formel			Redtenb. Formel
	Einfaches Verfahren		Ausgleichungs-Verfahren	
	$A =$ 0,371944	$=$ 0,371875	$=$ 0,371956	$A =$ 0,373562
	$B =-$ 0,0010552	$=-$ 0,0010518	$=-$ 0,0010551	$B =-$0,0032126
	Ia	Ib	II	$C =-$0,001783
A	—43	—75		—62
B	—38	—47	—35	—20
C	—23	—32	—20	»
D	»	— 9	+ 3	+24
E	+15	+ 8	+18	+31
b	+ 8	»	+10	+21
F	+14	+ 7	+17	+19
G	+12	+ 7	+15	»
H	+ 6	+ 3	+ 9	—12
L	0	— 1	+ 4	—18
M	+ 2	— 6	+ 5	—15
N	»	+ 2	+ 3	— 9
O	— 4	»	— 1	»
P	—14	— 8	—11	+ 2
Q	—14	— 5	—10	+18
R	—11	+ 2	— 7	+49

Man sieht, dafs die Zahlen der Columnen I*a* und II fast völlig übereinstimmen. Die berechnete Form schneidet die beobachtete in zwei Punkten; die Differenzen sind negativ zwischen $A - D$ und $N - R$, positiv in dem Intervalle $D - N$, und ihren gröfsten Werth erreichen sie in der Mitte desselben. — Die Differenzen der dritten Columne sind zwar zwischen den Linien *D* und *R* bedeutend kleiner als die der übrigen, um so mehr aber steigen sie von *D* bis *A*. Beträgt nun, wie vorläufig als Thatsache hingestellt wurde, der mittlere Fehler 2 bis 3 Einheiten der letzten Stelle, so ergiebt sich aus dieser Tabelle mit Sicherheit, dafs die Christoffel'sche Formel die Beobachtungen nur unvollkommen wiedergiebt, und dafs mithin die Beschränkung der Cauchy'schen Reihe auf ihre beiden ersten Glieder keineswegs ausreicht.

Die Tabelle enthält noch in ihrer letzten Columne einen Vergleich zwischen der Beobachtung und der von Redtenbacher gegebenen Formel:

Digitized by Google

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{\lambda^2} + C\lambda^2.$$

Obwohl diese Formel eine Constante mehr enthält als die Christoffel'sche, so bleiben doch ihre Leistungen gegen diese ganz beträchtlich zurück. Auch die Redtenbacher'sche Formel ist daher vom empirischen Standpunkt aus durchaus verwerflich.

9. Kehren wir zur Cauchy'schen Reihe zurück und untersuchen zunächst, welchen Einfluſs es hat, wenn man dieselbe erst nach dem dritten Gliede abbricht, d. h. wenn dem Christoffel'schen Ausdruck ein drittes Glied hinzugefügt wird. Die zu prüfende Gleichung hätte also die Gestalt:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4}$$
$$= A + \frac{B}{l^2}\left(1 + \frac{C'}{l^2}\right),$$

wenn $C = BC'$ gesetzt wird. Ich werde weiter mit Rücksicht auf spätere Erörterungen den Faktor $1 + \frac{C'}{l^2}$ ersetzen durch $\frac{1}{1 - \frac{C''}{l^2}}$, so daſs der zu prüfende Ausdruck die Gestalt erhält:

6) $$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2}\frac{1}{1 - \frac{C''}{l^2}}.$$

Es ist klar, daſs durch diese Abänderung das Wesen der Formel durchaus nicht tangirt wird. — Was die zur Ermittelung der Constanten erforderlichen Gleichungen betrifft, so ist es wohl überflüssig, sie sämmtlich hinzuschreiben. Man findet aus drei Beobachtungen α, β, γ beispielsweise das C'', wenn zur Abkürzung gesetzt wird:

$$Q = \frac{\frac{1}{n^2\alpha} - \frac{1}{n^2\beta}}{\frac{1}{n^2\alpha} - \frac{1}{n^2\gamma}} \cdot \frac{\frac{\lambda^2\gamma}{n^2\gamma} - \frac{\lambda^2\alpha}{n^2\alpha}}{\frac{\lambda^2\beta}{n^2\beta} - \frac{\lambda^2\alpha}{n^2\alpha}}, \quad C'' = \frac{Q\frac{\lambda^2\beta}{n^2\beta} - \frac{\lambda^2\gamma}{n^2\gamma}}{Q - 1}.$$

So erhielt man, wenn die drei Constanten aus drei einzelnen (von den beobachteten etwas abweichend genomme-

Digitized by Google

nen) Indices berechnet wurden, beispielsweise folgende Werthe:

I.	II.
$A = 0{,}372465$	$A = 0{,}372192$
$B = -0{,}0011390$	$B = -0{,}0010917$
$C'' = -0{,}0025635$	$C'' = -0{,}0009914.$

Werden dann mittelst dieser Constanten die Indices aus den Wellenlängen λ nach der nach n aufgelösten quadratischen Gleichung berechnet, so stellen sich bei der Vergleichung von Beobachtung und Rechnung die folgenden Differenzen heraus:

Tabelle 3.

	I.	II.
A	−20	−51
B	− 8	−20
C		− 9
D		+ 7
E	+ 8	+14
b		+ 4
F		+ 6
G	+12	− 3
H		−10
L		−14
M	− 6	−12
N		−10
O		− 7
P	+26	−11
Q	+53	− 4
R	+54	+10.

Die unter I berechnete Curve schliefst sich der beobachteten ziemlich gut an zwischen *B* bis etwa nach *O* hin, die unter II berechnete am besten zwischen *C* und *R*; sie schneidet die beobachtete Curve in drei Punkten bei *D*, *G* und *Q*. Innerhalb der so gebildeten Intervalle ist das Vorzeichen der Differenzen constant, und die Gröfse derselben übertrifft den mittleren Beobachtungsfehler durchweg bedeutend.

Digitized by Google

Vergleicht man Columne II dieser Tabelle etwa mit Col. II der Tab. 2, so ersieht man, dafs in Anbetracht eines gewonnenen dritten Durchschnittspunktes die Differenzen zwar kleiner ausfallen, dafs aber im Ganzen genommen, die dritte Constante nur eine unbedeutende Verbesserung bewirkt hat.

Sonach genügen selbst die *drei* ersten Glieder der Cauchy'schen Reihe der Erfahrung keineswegs.

10. Während die bisher betrachteten Formen den Index aus der Wellenlänge nach einer quadratischen Gleichung zu berechnen gestatteten, wird das unmöglich, wenn man die nächstfolgenden höheren Potenzen der Cauchy'schen Reihe stehen läfst. Betrachten wir zunächst die Gleichung:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6}.$$

Die Ermittelung der vier Constanten wird zwar langwieriger, aber nicht complicirter. Man erhielt beispielsweise mittelst der Beobachtungen *C*, *b*, *N*, *Q* die unten stehenden Werthe. Um nun rückwärts den einem λ entsprechenden Index zu berechnen, bedenke man, dafs in den Potenzen $\frac{1}{l^2} = \frac{n^2}{\lambda^2}$, $\frac{1}{l^4} = \frac{n^4}{\lambda^4}$ .... die Variationen des n im Vergleiche zu denen des λ eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Man darf folglich das n der Mascart'schen Tafel für die Bildung dieser Potenzen als Näherungswerth betrachten, und erhält so durch Einsetzung in die Gleichung einen Index, den man in Vergleich zu der Gröfse der thatsächlichen Beobachtungsfehler meistens sofort als den correcten Ausdruck der Gleichung, d. h. als das dem λ correct entsprechende n betrachten kann. Sollte das in einzelnen Fällen nicht geschehen dürfen, so ist es jedenfalls leicht, sich über die Fehlergränze ein Urtheil zu bilden. Setzt man z. B. gemäfs §. 7:

$$\frac{1}{l_A} = \frac{1{,}65013}{\lambda_A},$$

so berechnet sich $n_A = 1{,}65034$; Differenz $= -21$. Und nimmt man jetzt:

Digitized by Google

$$\frac{1}{l} = \frac{1{,}65034}{\lambda_A},$$

so findet man: $n_A = 1{,}65034$; Differenz $= -21$.

Für die Fraunhofer'sche Linie A giebt also ein Unterschied von 21 Einheiten der fünften Stelle im Index der Potenzen eine Differenz von 0 Einheiten im Index der Rechnung.

In der angedeuteten Weise erhält man bei Vergleichung von Beobachtung und Formel folgende Unterschiede:

Tabelle 4.

$n_\infty = 1{,}63843$
$A = 0{,}3725160$
$\log B = -0{,}064\,7841 - 3$
$\log C = +0{,}734\,3876 - 6$
$\log D = -0{,}916\,8761 - 8$

A	−21	H	−6
a	−16	L	−8
B	− 9	M	−4
C	»	N	»
D	+ 8	O	+2
E	+10	P	−4
b	»	Q	»
F	+ 1	R	+5
G	− 5.		

Die vier Durchschnittspunkte, die der Rechnung zu Grunde gelegt sind, zerschneiden sämmtliche Daten in fünf Einzelgruppen. Zu den genannten Punkten kommen wegen der Zeichenwechsel $F - G$ und $O - P$ zwei neue Durchschnitte hinzu. Im übrigen ist der Verlauf der Differenzen innerhalb der Intervalle AB und GN ein ganz continuirlicher und überschreitet insbesondere innerhalb des ersteren alles zulässige Maafs. Ein Vergleich mit Columne 1*b* von Tab. 2 führt offenbar zu der Ansicht, daſs die Christoffel'sche Formel mit zwei Constanten fast ebensoviel leistet als die vorstehende mit vier. Die Verbesserung für die rothen Strahlen geht äufserst langsam vor sich.

Digitized by Google

Was andererseits die Constanten selbst betrifft, so charakterisiren sie sich durch alternirendes Vorzeichen.

Die Convergenz der Reihe prüft sich am leichtesten dadurch, dafs man für zwei extreme Strahlen, z. B. für C und Q, die einzelnen Glieder bildet und dieselben ordnungsmäfsig unter einander schreibt. So erhält man:

$\frac{1}{n^2 C} =$	$\frac{1}{n^2 Q} =$
0,37251 . 6	0,37251 . 6
−0,00738 . 2	−0,03130 . 2
+0,00021 . 9	+0,00394 . 4
−0,00002 . 1	−0,00161 . 9.

Von diesen beiden Reihen convergirt nur die erste in befriedigender Weise. *Während also die ultraviolette Region des Spectrums weit genauer durch die vorstehende Formel wiedergegeben wird als die rothe, ist umgekehrt die Convergenz für die weniger brechbaren Strahlen besser als für die brechbareren.*

11. Der Anblick der beiden Reihen könnte die Vermuthung nahelegen, dafs die Hinzunahme der nächst höheren Potenz das Verhältnifs der auf einander folgenden Glieder auch für die zweite Reihe regelmäfsiger mache und dieselbe so zum Abschlufs bringe, dafs innerhalb der Gröfse der Beobachtungsfehler etwaige weitere Glieder an der Totalsumme mit keinem wesentlichen Betrag mehr participiren. Prüfen wir die Gleichung:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6} + \frac{E}{l^8}.$$

Nimmt man zur Berechnung der Constanten aufser den Strahlen C, b, N, Q noch den Strahl H, so erhalten die Constanten die Werthe:

$$\begin{aligned} n_\infty &= 1{,}63773 \\ A &= 0{,}372833 \\ \log B &= -0{,}102\,8406 - 3 \\ \log C &= +0{,}238\,6236 - 5 \\ \log D &= -0{,}784\,0315 - 7 \\ \log E &= +0{,}900\,4158 - 9. \end{aligned}$$

Digitized by Google

Was zunächst die Vergleichung zwischen beobachteter und berechneter Curve betrifft, so verzichte ich auf dieselbe. Zwar beträgt die bezügliche Differenz für A immer noch -15, indefs hätte dieselbe wohl durch eine andere Auswahl der zur Berechnung dienenden Strahlen herabgedrückt werden können.

Bildet man wieder, wie vorhin, die sämmtlichen Glieder der Reihen für C und Q, so erhält man:

$\frac{1}{n^2 c} =$	$\frac{1}{n^2 Q} =$
0,37283 . 3	0,37283 . 3
—0,00805 . 8	—0,03416 . 9
+0,00070 . 1	+0,01259 . 5
—0,00015 . 6	—0,01192 . 4
+0,00001 . 3	+0,00420 . 3.

Die auf einander folgenden Glieder haben auch diesmal das alternirende Vorzeichen; die Regelmäfsigkeit ihrer Abnahme hat sich aber durch Hinzunahme der Beobachtung H gegen vorhin offenbar verschlechtert. Während dort das dritte und vierte Glied von beträchtlichem Einflufs waren, heben sich dieselben hier fast auf, und ist dieser Einflufs auf das fünfte Glied übertragen (vgl. Col. I Tab. 3). — Nun ist zuzugeben, dafs derartige Irregularitäten den zufälligen Fehlern der willkührlich gewählten Combination zur Last fallen können, und dafs nur die Methode der kleinsten Quadrate etwaigen darauf gebauten Schlüssen die nöthige Sicherheit giebt. Diese Methode ist daher auch bei der Berechnung anderer Versuchsreihen, für die sie sich mehr eignete, zur Anwendung gebracht.

Soviel jedoch wird aus den vorstehenden Daten gefolgert werden dürfen, dafs, wenn einerseits die beiden ersten Glieder der Cauchy'schen Reihe für sich allein zur Darstellung der Dispersion nicht genügen, die drei weiteren Glieder doch nur eine sehr langsame successive Besserung herbeiführen.

12. Obwohl der bisherigen Prüfungsweise der Convergenz der Cauchy'schen Reihe für sich zwar keine erheb-

Digitized by Google

liche Beweiskraft zukommt, so gewinnt sie doch im Zusammenhang des Ganzen ihre Bedeutung. Man überzeugt sich davon sofort, wenn man die Glieder der Briot'schen Reihe (4):

$$\frac{1}{n^2} = \alpha + \beta l^2 + \gamma l^4 + \ldots,$$

welche, isolirt, selbstverständlich keiner Prüfung bedarf, mit der Cauchy'schen combinirt. Ersetzen wir z. B. die letzte fünfconstantige Gleichung durch die folgende:

$$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6}$$

und berechnen wiederum die einzelnen Coëfficienten aus den nämlichen 5 Strahlen *C*, *b*, *H*, *N*, *Q*. Man erhält alsdann die Werthe:

$$K = +\,0{,}005709,\quad \log K = +\,0{,}756\,5542 - 3$$
$$A = \quad 0{,}3706019$$
$$\log B = -\,0{,}976\,1887 - 4$$
$$\log C = -\,0{,}606\,2293 - 6$$
$$\log D = +\,0{,}782\,3010 - 8.$$

Die Indices für *C* und *Q* ergeben sich aus den Reihen:

$\frac{1}{n^2 C} =$	$\frac{1}{n^2} =$
+0,00089 . 8	+0,00021 . 2
+0,37060 . 2	+0,37060 . 2
−0,00602 . 0	−0,02552 . 6
−0,00016 . 3	−0,00293 . 6
+0,00001 . 6	+0,00118 . 8.

Vergleicht man diese Reihen mit den analogen der Paragraphen 10 und 11, so erkennt man leicht, dafs die Grösenordnung der gleichartigen successiven Glieder (vom Vorzeichen abgesehen) nunmehr wieder eine erträgliche geworden ist. Hatte sich die Convergenz der homologen Bestandtheile durch Hinzunahme des Gliedes $\frac{E}{l^8}$ wesentlich verschlechtert, so bewirkt die hier vorgenommene Vertauschung desselben gegen Kl^2, dafs die letzten Reihen selbst rascher abfallen als die ursprünglichen in §. 10.

Digitized by Google

13. Die beiden Endglieder heben sich wegen des entgegengesetzten Vorzeichens für den Strahl Q grofsentheils auf. Es liegt daher nahe, das Schlufsglied fallen zu lassen und noch die nachstehende Reihe zu prüfen:

$$7) \qquad \frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4}$$

Berechnen wir die vier Constanten aus den Strahlen C, b, N, Q, also den nämlichen, die im Paragraph 10 benutzt wurden. Man erhält:

$$K = +\,0{,}003293, \quad \log K = +\,0{,}516\,6201 - 3$$
$$A = \quad 0{,}3714119$$
$$\log B = -\,0{,}015\,9026 - 3$$
$$\log C = -\,0{,}533\,2028 - 8.$$

Hieraus ergeben sich für C und Q die Indices:

$\frac{1}{n^2_C} =$	$\frac{1}{n^2_Q} =$
$+0{,}00051 \,.\, 8$	$+0{,}00012 \,.\, 2$
$+0{,}37141 \,.\, 2$	$+0{,}37141 \,.\, 2$
$-0{,}00659 \,.\, 6$	$-0{,}02797 \,.\, 0$
$-0{,}00000 \,.\, 1$	$-0{,}00602 \,.\, 5.$

Was die Convergenz dieser Reihen betrifft, so ist sie eine so vollkommene, dafs dieselben als abgeschlossen erscheinen. Dafs dieses Resultat nicht schon vorhin heraustrat, das verschuldeten offenbar die Fehler der gewählten Combination.

Wird noch der Index von A aus der Wellenlänge berechnet, so findet man:

$$n_A = 1{,}65019,$$

und der Vergleich mit der Beobachtung ergiebt:

$$\Delta = 1{,}65013 - 1{,}65019 = -\,6$$

Einheiten der letzten Stelle. Hält man dieses Ergebnifs zusammen mit den Zahlen der Tab. 4, so ersieht man, dafs die letztbesprochene Form allen ihren Vorgängern bedeutend überlegen ist.

14. Diese Gleichung besitzt auch in der Richtung der aufsteigenden Potenzen eine bemerkenswerthe Stabilität.

Digitized by Google

Denn nehmen wir aus der Briot'schen Reihe (4) das Glied γl^4 hinzu, schreiben also:

$$\frac{1}{n^2} = Ll^4 + Kl^2 + A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4}$$

und berechnen aus der (allerdings nicht fehlerfreien) Combination C, b, H, N, Q die Coëfficienten, so kommt:

$$\log L = +0{,}638\,2991 - 2$$
$$\log K = -0{,}052\,5199 - 2$$
$$A = +0{,}37304\,33$$
$$\log B = -0{,}045\,0758 - 3$$
$$\log C = +0{,}023\,7091 - 6.$$

Und man erhält für die Beobachtungen C und Q die Reihen:

$\frac{1}{n^2 C} =$	$\frac{1}{n^2 Q} =$
+0,00107 . 5	+0,00006 . 0
−0,00177 . 5	−0,00041 . 8
+0,37304 . 3	+0,37304 . 3
−0,00705 . 5	−0,02991 . 4
+0,00004 . 3	+0,00076 . 8.

Während hier die Convergenz der letzten Glieder nach wie vor befriedigt, ist die der beiden ersten so ungenügend, dafs deren Zusammenfassung als nothwendig erscheint.

15. Da ich den ersten Theil meiner Arbeit als einen rein empirischen betrachte und so eben eine Gleichung kennen gelehrt habe, auf die ohne Zweifel die Kriterien einer guten Interpolationsformel passen, so bleibe ich vorläufig hier stehen.

Die Gleichung enthält dreierlei Arten von Gliedern, sie besteht aufser aus einem constanten Summanden aus einem nicht unbeträchtlich ins Gewicht fallenden mit l^2 multiplicirten und aus zwei die reciproken Potenzen von l^2 enthaltenden Gliedern, von denen das letztere einen verhältnifsmäfsig geringen Beitrag liefert. Ich glaube, späterhin zeigen zu können, dafs jede dieser drei Formen auf eine specifisch verschiedene, physikalische Ursache zurückgeführt werden mufs. Dafs in der That zwischen den einzelnen keinerlei

Digitized by Google

nähere Verwandtschaft besteht, ersieht man deutlich aus der eigenthümlichen Gröfsenordnung.

Es könnte scheinen, dafs auch das letzte Glied $\frac{C}{l^4}$ noch entbehrt werden könne, so dafs die Gleichung auf:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + Kl^2$$

sich reducirte, also — von der Vertauschnng des λ gegen $l = \frac{\lambda}{n}$ abgesehen — mit der Redtenbacher'schen zusammenfiele [1]). Der Verlauf der Untersuchung wird jedoch zeigen, dafs, wenngleich diese Beschränkung beim Kalkspath allenfalls ausreichte, andere Substanzen die Berücksichtigung des $\frac{C}{l^4}$ unumgänglich erfordern.

Wie schon §. 5 angedeutet wurde, gelangt Mascart [2]) ausgehend von der 2. Cauchy'schen Reihe, zu der ähnlich gebauten Formel:

$$n = k\lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}.$$

Dieselbe wird jedoch mehr als eine praktisch brauchbare denn als die einzig zulässige hingestellt.

Aus Gründen, deren Erörterung noch verschoben werden mufs, gebe ich in Zukunft der Gleichung 7 die nachfolgende Gestalt:

8)
$$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2}\left(1 + \frac{C'}{l^2}\right)$$
$$= Kl^2 + A + \frac{B}{l^2}\,\frac{1}{1 - \frac{C''}{l^2}}.$$

Ihre Qualität als empirische Interpolationsformel bleibt dadurch jedenfalls ungeändert.

1) Da mir die Abhandlung Redtenbacher's nicht zugänglich ist, so habe ich die betreffende Formel oben nach Müller's Angabe citirt. Sollte es indefs nicht möglich seyn, dafs Redtenbacher nach dem Vorgange von Cauchy, Briot, Beer und der Mehrzahl der Optiker unter dem Zeichen λ unsere innere Wellenlänge l verstanden wissen wollte?

2) *Mascart, Annales de l'école normale, t. I, p.* 263.

Digitized by Google

Zur Vergleichung zwischen Beobachtung und Rechnung diene die folgende Tab. 5. Die Columne I bezieht sich auf Coëfficienten, zu deren Berechnung die vier einzelnen Strahlen *C*, *b*, *H*, *O* benutzt wurden. Die der Columne II sind berechnet, indem man 16 Strahlen durch Addition je vier aufeinander folgender in vier Gruppen vereinigte.

Tabelle 5.

	I.	II.
$A =$	0,3709692	0,3709944
$\log B =$	$-$ 0,999 5774 $-$ 4	$-$ 0,003 2239 $-$ 3
$\log C'' =$	0,977 1016 $-$ 4	0,807 0652 $-$ 4
$\log K =$	0,680 9752 $-$ 3	0,691 0252 $-$ 3
A	+ 1	+ 5
a	− 4	− 2
B	− 5	− 3
C	»	0
D	+ 4	+ 2
E	+ 9	+ 5
b	»	− 4
F	+ 5	0
G	+ 5	0
H	»	0
L	+ 1	− 3
M	+ 3	+ 1
N	+ 3	+ 3
O	»	+ 3
P	− 9	− 4
Q	− 9	− 2
R	− 9	+ 3.

Die Uebereinstimmung ist hinsichtlich des häufigen Wechsels der Vorzeichen sowohl als hinsichtlich der Gröfse der Differenzen für Col. II eine durchaus gute; der Tafel zufolge beträgt der mittlere Beobachtungsfehler etwa 2,5 Einheiten der fünften Decimale.

Auch wird man zugeben müssen, dafs es überflüssig gewesen wäre, zur Durchführung der Verification etwa ein

Digitized by Google

nach dem Princip der Methode der kleinsten Quadrate angelegtes Ausgleichungsverfahren in Anwendung zu bringen.

Die Berechnungen der Indices lassen sich entweder derart ausführen, dafs man in $l = \frac{\lambda}{n}$ den beobachteten oder einen sonstwie als Näherung bekannten Index einsetzt oder aber derart, dafs man die Gleichung 8 als Function von λ nach n auflöst. S. u. §. 43.

Flintglas von Rossette.

16. Eine zweite wichtige Beobachtungsreihe, die man gleichfalls Mascart[1]) verdankt, bezieht sich auf schweres Flintglas. Dieselbe umfafst aufser dem sichtbaren Spectrum einen Theil des ultravioletten bis *O*. Die beobachteten Indices sind folgende:

A	1,60927	*G*	1,64269
B	1,61268	*H*	1,65268
C	1,61443	*L*	1,65817
D	1,61929	*M*	1,66211
E	1,62569	*N*	1,66921
b	1,62706	*O*	1,67733
F	1,63148.		

Dieselbe Mittheilung enthält aufserdem Messungen der Indices von verschiedenen anderen Sorten Flintglas sowie von verschiedenem Kronglas. Die obige Reihe zeigt indefs von allen die stärkste Dispersion; sie möge genügen.

17. Ich sehe diesmal von der zweiconstantigen Formel ab und prüfe sofort die Reihe:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4}.$$

Je nachdem man zur Berechnung der Constanten Gebrauch macht entweder von den Strahlen *C*, *b*, *H* oder *C*, *G*, *N*, erhält man die Differenzen der Columne I oder II,

1) *Ann. d. chim.* 4. *Série, t. XIV, Juni* 1868.

Digitized by Google

Tabelle 6.

	I.	II.
A	— 15	— 23
B		— 5
C	»	»
D	+ 1	+ 6
E	— 5	+ 8
b	»	+ 14
F	— 10	+ 5
G	+ 12	»
H	»	— 8
L		— 10
M	+ 37	+ 4
N		»
O		+ 15

Während unter der Voraussetzung, dafs die Beobachtungsfehler ihren früheren Mittelwerth behalten, Spalte I kaum selbst dem sichtbaren Spectrum genügt, verlaufen die Differenzen der Columne II (von *M* abgesehen) überaus regelmäfsig. Genau wie früher Tab. 3 schneiden sich beobachtete und berechnete Curve in drei Punkten. Die Differenzen werden successive gröfser, wenn man sich vom Ende eines Intervalles der Mitte desselben nähert. Hier wie dort ist das Zeichen innerhalb des ersten Abschnittes $A - C$ negativ und kehrt sich für jeden folgenden regelmäfsig um.

Die Unbrauchbarkeit der dreigliederigen Reihe beweist daher *implicite* auch die Unzulässigkeit der Christoffel'schen Formel.

18. Wird nunmehr ein weiteres Glied der Cauchy'schen Reihe hinzugenommen, so dafs man hat:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6},$$

so erhält man folgende Coëfficienten:

$$n_\infty = 1{,}59492$$
$$A = 0{,}3931199$$
$$\log B = -0{,}200\,9398 - 3$$
$$\log C = +0{,}831\,8448 - 6$$
$$\log D = -0{,}451\,4766 - 7.$$

Digitized by Google

Bei deren Berechnung wurden von den 13 gegebenen Gleichungen 12 durch Addition je drei aufeinander folgender in vier Gruppen vereinigt. — Die Vergleichung von Beobachtung und Rechnung giebt Col. I der Tab. 7. Die Differenzen halten sich durchweg (etwa mit Ausnahme von *M* und *O*) innerhalb der Beobachtungsfehler.

So befriedigend nun auch dieses Resultat erscheinen mag, so fällt doch andererseits der benutzten Gleichung der Vorwurf zur Last, dafs ihre Convergenz für die kleineren Wellenlängen fast 0 ist. Es ergeben sich beispielsweise die Indices von *A*, *F* und *O* aus der Summirung folgender Glieder.

$\frac{1}{n^2_A}$	$\frac{1}{n^2_F}$	$\frac{1}{n^2_O}$
0,39312 . 0	0,39312 . 0	0,39312 . 0
—0,00712 . 0	—0,01790 . 2	—0,03776 . 0
+0,00013 . 6	+0,00086 . 2	+0,00383 . 7
—0,00002 . 5	—0,00040 . 5	—0,00380 . 0.

Ein Vergleich mit der entsprechenden Reihe für Kalkspath (§. 10) zeigt, dafs die hier stehende bedeutend langsamer abfällt, und dafs folglich die Hinzufügung einer weiteren Constante die Ueberladung nur noch vermehren würde.

Da gerade beim Flintglas Rossette der Unterschied zwischen der Leistungsfähigkeit der drei- und der viergliedrigen Reihe ein so hervorstechender, und da andererseits der Verlauf der oben stehenden numerischen Summen so überaus charakteristisch ist, so scheint mir die in Rede stehende Substanz ganz vorzugsweise geeignet, die Unzulänglichkeit der Cauchy'schen Reihe darzuthun.

Fafst man speciell den Antheil ins Auge, den die beiden letzten Glieder den beiden ersten (Christoffel'schen) hinzufügen, so berechnet sich derselbe beispielsweise für die Strahlen:

A	*D*	*F*	*L*	*M*	*N*	*O*
+11.1	26.6	45.7	51.8	46.2	30.3	3.7,

ausgedrückt in Einheiten der letzten Stelle. *Auffallender Weise steigt dieser Einfluſs von A an bis zu einem Maxi-*

Digitized by Google

mum bei L, um dann wieder bis O zu sinken. Nun ist klar, dafs zur Darstellung einer solchen Additional-Function die dreigliedrige Reihe gar nicht, die viergliedrige aber nur bei künstlicher Zustutzung der Constanten zu verwerthen ist, dagegen führt die Ersetzung der letzten abfallenden Potenz $\left(\frac{1}{l^6}\right)$ durch eine aufsteigende am natürlichsten zum Ziele.

Tabelle 7.

	I.	II.
A	− 6	+ 1
B	+ 3	0
C	+ 3	− 1
D	0	− 4
E	− 3	− 1
b	+ 3	+ 5
F	− 4	0
G	0	+ 4
H	+ 1	0
L	− 1	− 4
M	+ 11	+ 7
N	− 1	− 3
O	− 9	− 4
$\Sigma \Delta^2$	293	150.

19. Prüfen wir schliefslich die Gleichung 8 des §. 15, nämlich:

$$\frac{1}{n^2} = K l^2 + A + \frac{B}{l^2} \frac{1}{1 - \frac{C''}{l^2}},$$

so erhalten wir, wofern die Coëfficienten mittelst derselben Strahlengruppen berechnet werden wie oben, die folgenden Werthe:

$$\begin{aligned} A &= 0{,}391381 \\ \log B &= -0{,}129\,9625 - 3 \\ \log C'' &= 0{,}675\,5750 - 3 \\ \log K &= 0{,}624\,6678 - 3. \end{aligned}$$

Columne II der vorigen Tabelle enthält die Vergleichung zwischen den beobachteten und den berechneten Indices. Wie nach dem Vorhergehenden nicht anders zu erwarten

Digitized by Google

war, ist die Uebereinstimmung vorzüglich. Wenngleich nun auch bei der Bestimmung der Coëfficienten nach beiden Formeln zwar dasselbe Verfahren beobachtet, aber doch von der Methode der kleinsten Quadrate abgesehen wurde, so scheint es mir nichtsdestoweniger von Interesse, die beiderseitigen Summen der Fehlerquadrate zusammenzustellen. Ist in der That, wie hier, die eine immer etwa doppelt so grofs als die andere, so ist das für die Schätzung des Werthes beider Formeln keineswegs gleichgültig.

Was insbesondere den Einflufs des Gliedes Kl^2 betrifft, so ersieht man ihn aus folgenden Reihen:

$\frac{1}{n^2_A} =$	$\frac{1}{n^2_F} =$	$\frac{1}{n^2_O} =$
0,00094 . 0	0,00037 . 4	0,00017 . 7
+0,39138 . 1	+0,39138 . 1	+0,39138 . 1
—0,00617 . 7	—0,01606 . 0	—0,03613 . 7

Und daraus, dafs derselbe so erheblich ist, folgt wieder der Schlufs, dafs die dreiconstantige Reihe der Erfahrung nicht genügt.

Wasser.

20. Wie besonders aus den Schlufsbemerkungen des vorletzten Paragraphen hervorgeht, ist die Ausdehnung der Messungen auf die ultraviolette Region des Spectrums für die Frage nach der Constitution der rationellen Dispersionsformel von decisiver Bedeutung. Es giebt indefs Substanzen, die bereits innerhalb des sichtbaren Spectrums eine so eigenthümliche Vertheilung der Farben aufweisen, dafs sie bei ihrer Darstellung durch die bisher üblichen Formeln gewisse Anomalien in diese hineinbringen. Zu diesen Substanzen gehört vornehmlich das Wasser.

Während man gewöhnlich annimmt, dafs die bekannte abgekürzte 2. Cauchy'sche Reihe, nämlich:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2},$$

der Dispersion des Wassers genügt, sieht van der Willigen [1]) sich genöthigt, derselben ein drittes Glied beizufügen,

1) *van der Willigen, Archives du musée Teyler, Vol. I, p.* 182.

Digitized by Google

und er findet, dafs — entgegen fast allen übrigen Erfahrungen — diesem dritten Gliede das negative Zeichen zukommt, so dafs z. B. eine bei der Temperatur von 19°,8 angestellte Versuchsreihe durch folgende Gleichung wiedergegeben werden soll:

$$n = 1{,}323002 + \frac{364357}{\lambda^2} - \frac{67650\,(10^6)}{\lambda^4}.$$

Eine ganz ähnliche, für 19°,5 geltende Reihe giebt, wenn man sich auf die wichtigsten Fraunhofer'schen Linien beschränkt, folgende Indices:

A	1,32899	*b*	1,33565
B	1,33048	*F*	1,33720
C	1,33122	*G*	1,34063
D	1,33307	*H*	1,34350
E	1,33527.		

21. Wird dieselbe zunächst nach der zweigliedrigen Christoffel'schen Formel berechnet, so ergeben sich, wenn die Constanten mittelst der Strahlen *B* und *G* bestimmt sind, zwischen Beobachtung und Rechnung Differenzen, die in Columne I Tab. 8 aufgeführt sind. Dieselben gehen weit über die Beobachtungsfehler hinaus.

Ich will dabei nicht unerwähnt lassen, dafs dasselbe Verfahren, anstatt mit Wasser, mit Schwefelkohlenstoff angestellt, Differenzen giebt, die nahezu die gleiche Gröfse, aber das entgegengesetzte Zeichen haben.

Columne II enthält die Differenzen, wie sie van der Willigen mittelst einer nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Reihe erhält, deren Coëfficienten mit den oben erwähnten beinahe zusammenfallen. Auch sie genügt der Erfahrung kaum.

Prüfen wir ferner die dreigliedrige Form:

$$6) \qquad \frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2}\,\frac{1}{1 - \frac{C''}{l^2}}.$$

Benutzt man zur Berechnung der Constanten die drei Strahlen *B*, *E*, *G*, so ergeben sich die Werthe:

Digitized by Google

$$A = 0{,}571302$$
$$B = -0{,}0018242$$
$$C'' = -0{,}019229.$$

Die Gröfse des Coëfficienten C'' charakterisirt offenbar den Grad der Abweichung von der Christoffel'schen Formel. — Würde man dieselbe Rechnung durchführen für Schwefelkohlenstoff, so erhält man:

$$C'' = +0{,}002335.$$

Die Dispersion des Wassers folgt also hinsichtlich der Vertheilung der Farben im Spectrum der Christoffel'schen Formel noch weit weniger als die des Schwefelkohlenstoffs, sie weicht aber nach der entgegengesetzten Richtung hin ab wie diese.

Die nach Formel 6 berechneten Indices findet man in Col. III der Tab. 8; die Differenzen dürften bei gleicher Behandlung denen von van der Willigen gleich kommen.

Tabelle 8.

	I.	II.	III.	IV.
A	− 51	− 13	− 17	+ 5
B	»	+ 2	»	»
C	+ 17	+ 7	+ 8	+ 1
D	+ 36	+ 9	+ 9	»
E	+ 37	+ 2	»	− 4
b	+ 33	+ 2	+ 1	− 2
F	+ 29	− 3	− 1	»
G	»	− 6	»	− 1
H	− 27	+ 9	+ 18	»

22. Wird endlich eine viergliedrige Reihe den Berechnungen zu Grunde gelegt, so wird die Uebereinstimmung natürlich vollkommen. Ich begnüge mich mit der Form:

8) $$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2}\frac{1}{1 - \frac{C''}{l^2}}$$

Bei Benutzung der Strahlen *B*, *D*, *F*, *H* erhalten die Coëfficienten folgende Werthe:

Digitized by Google

$K =$ 0,008030, $\log K =$ 0,904 7366 — 3
$A =$ 0,567118
$\log B =$ — 0,054 3753 — 3
$\log C' =$ 0,696 2921 — 3.

Mit ihrer Hülfe sind dann die Indices berechnet, und deren Abweichungen von den beobachteten findet man in Col. IV der vorigen Tafel.

Die Indices für A und H ergeben sich beispielsweise aus folgenden Summen:

$\frac{1}{n^2_A} =$	$\frac{1}{n^2_H} =$
0,00262 . 7	0,00070 . 0
+0,56711 . 8	0,56711 . 8
—0,00351 . 8	—0,01379 . 8.

Zwar hat die Constante K einen ungewöhnlich hohen Werth, im Uebrigen aber bietet die Dispersion des Wassers nichts Auffälliges mehr.

Flintglas von Merz.

23. Wenngleich die vorstehende Untersuchung gezeigt hat, dafs die ultravioletten Messungen Mascart's einen hohen Grad von Zutrauen verdienen, so erscheint es nichtsdestoweniger wünschenswerth, die Prüfung der Formeln in einer möglichst vollständigen und möglichst correcten Weise an einer Beobachtungsreihe zu versuchen, die sich ganz innerhalb der Gränzen des gewöhnlichen optischen Spectrums hält.

Als dispergirende Substanz wird selbstverständlich eine solche zu wählen seyn, deren Farbenzerstreuung eine recht kräftige ist, und deren Spectrum durch die gebräuchlichen Formeln nur ungenügend dargestellt werden kann. In dem Maafse ferner, als die Ausdehnung dieses letzteren weniger weit bekannt ist, in demselben Maafse müssen innerhalb der engeren Gränzen die Messungen vervielfältigt und deren Genauigkeit erhöht seyn. — Allen diesen Voraussetzungen entspricht am vollkommensten eine Versuchsreihe [1]) von

1) *v. d. Willigen, Archives du musée Teyler Vol. I, fasc. 2. p. 64.*

Digitized by Google

van der Willigen, die sich auf die neuen stark zerstreuenden Merz'schen Prismen bezieht, und die innerhalb der Fraunhofer'schen Linien *A* und *H* zweiundfünfzig Messungen umfafst. Den mittleren Fehler der Indices schätze ich zu etwa 1 bis 2 Einheiten der fünften Stelle, also nur halb so grofs wie früher, dagegen dürfte der durchschnittliche Fehler der Wellenlängen [1]) die bisherige Gröfse beibehalten.

Tabelle 9.

Flintglas Merz.
Temperatur 20°,0.

Fraunhofer'sche Linie	λ	*n*	Δ_{I}	Δ_{II}	Δ_{III}	Δ_{IV}	Δ_{V}
A	1α	0,76339.8	+28	−18	−20		+5
	1β*	0,76091.8	24	20	23	−4	+2
	2β	0,72439.0	24	8	11		+2
	3α*	0,71895.7	19	9	14	−3	2
	3β	0,71895.0	20	10	15		3
B	4α	0,68748.3	18	3	5		−1
	4β*	0,68713.2	17	3	5	+1	1
c	5*	0,65655.7	14	+ 2	+ 3	+4	0
	6	0,65196.1	13	4	5		+1
	7	0,64981.7	16	8	7		+3
	8α*	0,62812.7	7	6	5	+3	2
	8β	0,62803.9	8	7	5		−1
	9	0,61942.3	5	7	6		−2
	10	0,61651.0	7	9	8		0
	11	0,61397.3	5	10	8		0
	12	0,61255.9	5	9	8		+1
	13*	0,61055.4	3	7	6	+3	−1
D	14α*	0,58984.4	− 2	9	9	+4	0
	14γ	0,58923.0	+ 1	11	10		+1
	15*	0,56269.6	− 8	7	8	+2	0
	16	0,56180.9	8	7	7		0
	17	0,55321.4	10	6	6		0
	18	0,54778.8	12	4	6		2
	19*	0,54581.3	10	6	7	+2	+1
	20	0,53740.9	14	5	4		0
	21*	0,53307.0	15	2	4	0	+1
E	22α*	0,52720.3	14	3	3	−1	0
	23	0,52352.0	17	1	2		0
	24	0,52296.8	15	3	4		+2
b	25	0,51860.5	17	− 1	1		0
b'	26	0,51752.2	17	0	1		+1
b''	27α*	0,51715.5	17	0	2	−1	+1
	27γ	0,51698.5	18	1	0		+1

1) *Ibidem vol. I. fasc.* 4, *p.* 318.

Digitized by Google

Fraunhofer'sche Linie	λ	n	Δ_I	Δ_{II}	Δ_{III}	Δ_{IV}	Δ_V
28	0,51019 . 9	1,76613	21	4	− 2		+1
29*	0,50826 . 8	1,76662	18	1	0	−1	+2
30	0,50439 . 0	1,76754	21	5	4		−1
31*	0,49597 . 9	1,76966	24	8	7	−7	−3
32	0,48937 . 8	1,77146	23	10	8		−2
33	0,48746 . 1	1,77201	22	7	7		−1
F 34*	0,48640 . 0	1,77230	23	10	9	−6	−1
35*	0,46702 . 6	1,77823	21	14	13	−7	−1
36β*	0,45343 . 7	1,78309	6	5	4	+3	+8
37*	0,43855 . 8	1,78886	5	13	11	−6	−3
38	0,43426 . 3	1,79071	0	11	10		−3
39*	0,43269 . 1	1,79146	+ 8	4	3	0	+2
G 40*	0,43113 . 7	1,79219	10	3	2	+3	+4
41	0,42744 . 2	1,79386	16	+ 1	+ 2		+1
42*	0,42632 . 1	1,79441	14	− 2	− 2	+3	+3
43*	0,42287 . 6	1,79601	14	3	3	−1	−2
44*	0,41454 . 4	1,80026	28	+ 6	+ 5	+2	−3
45	0,41344 . 4	1,80086	36	12	11		−2
46*	0,41040 . 2	1,80252	37	11	10	+5	−3
Summe der Quadrate			15064	3160	3346	314	243 156

I. $$n = \frac{n_0 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{1+\frac{\lambda_0}{\lambda}} + \sqrt{1-\frac{\lambda_0}{\lambda}}}.$$

II. $$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}.$$

III. $$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \frac{d}{\lambda^6}.$$

IV. $$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6}.$$

V. $$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2}\frac{1}{1-\frac{C'}{l^4}}$$

Die Daten van der Willigen's findet man in den ersten Columnen der Tab. 9. Col. 1 enthält die Bezeichnung der Fraunhofer'schen Linien, Col. λ die zugehörigen Wellenlängen und Col. *n* die Indices.

Digitized by Google

24. Die drei nächstfolgenden Spalten rühren gleichfalls von van der Willigen; sie enthalten die Differenzen zwischen den beobachteten Indices und denjenigen, die mittelst einer der folgenden Gleichungen berechnet worden sind. Col. Δ_{I} bezieht sich auf die Christoffel'sche Formel:

$$n = \frac{2 \,.\, 1{,}711887}{\sqrt{1 + \frac{2436{,}5}{\lambda}} + \sqrt{\frac{2436{,}5}{\lambda}}}$$ [1]).

Der nächstfolgenden Col. Δ_{II} ist die dreigliedrige Reihe:

$$n = 1{,}714394 + \frac{1100580}{\lambda^2} + \frac{64282\,(10^3)}{\lambda^4}$$

und der Col. Δ_{III} die viergliedrige:

$$n = 1{,}714421 + \frac{1102880}{\lambda^2} + \frac{62649\,(10^3)}{\lambda^4} + \frac{200750\,(10^{12})}{\lambda^6}$$

zu Grunde gelegt.

Die Constanten sind nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, und es ist schliefslich am Ende jeder Spalte die Summe der Fehlerquadrate angegeben.

Während einerseits die Christoffel'sche Formel durchaus unbrauchbar erscheint, befriedigen auch die Leistungen der beiden übrigen keineswegs. Die Differenzen erreichen insbesondere an den beiden Endpunkten eine übermäfsige Gröfse; sie sind, analog den früheren Tabellen, für die extremrothen Strahlen bis zur Linie 5 negativ und kehren überhaupt erst nach längeren Zwischenräumen ihr Zeichen um. Dabei verlaufen sie innerhalb dieser Intervalle äufserst regelmäfsig, werden von den Enden nach der Mitte zu successiv gröfser und sinken fast nie zu der Kleinheit des wirklichen Beobachtungsfehlers herab.

Meines Erachtens enthalten die Spalten Δ_{II} und Δ_{III} eine entschiedene Verurtheilung der zweiten Cauchy'schen Reihe, die ihnen zu Grunde liegt.

25. Es ist nun meine Absicht, die allgemeine Reihe:

$$\frac{1}{n^2} = L l^4 + K l^2 + A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6} + \frac{E}{l^8}$$

1) Die Wellenlängen zur Vermeidung der vielen Nullen in Zehnmilliontel des mm vorausgesetzt.

Digitized by Google

einer ähnlichen Prüfung zu unterziehen. Ich werde dabei zum Theil die Gesammtzahl der Beobachtungen ($m = 52$), zum Theil aber nur die Hälfte derselben ($m = 24$) für die Rechnungen verwenden; im letzteren Fall kommen diejenigen Indices in Betracht, die in der Tabelle mit einem Sternchen versehen sind. Die Auswahl selbst ist ziemlich regellos und zufällig, da wesentlich nur diejenigen Fraunhofer'schen Linien, die sich durch besondere Schärfe auszeichnen, herausgegriffen wurden.

Dies vorausgesetzt, lassen sich die Coëfficienten in doppelter Weise berechnen. Man legt entweder die gegebene Zahl von Gleichungen durch Addition zu so viel Gruppen zusammen als es Constanten zu bestimmen giebt. Oder aber, man vereinigt sie zu einer einzigen und behandelt dieselbe nach der Methode der kleinsten Quadrate.

I. Sämmtliche 52 Beobachtungen wurden derart in 7 Gruppen vertheilt, dafs immer 7 resp. 8 aufeinanderfolgende je eine Gruppe bildeten. Demzufolge erhielt man, wenn $\frac{\lambda}{n} = l$ gesetzt wurde, 7 Coëfficienten; dieselben sind:

$$m = 52$$
$$A = 0{,}34028208$$

(I.)
$$\begin{aligned}
\log L &= -0{,}068\,8630 - 3\\
\log K &= +0{,}303\,1352 - 3\\
\log A &= +0{,}531\,8391 - 1\\
\log B &= -0{,}212\,5908 - 3\\
\log C &= +0{,}492\,1240 - 8\\
\log D &= -0{,}333\,6556 - 7\\
\log E &= +0{,}451\,1136 - 9.
\end{aligned}$$

Als in gleicher Weise die 24 Messungen zu 5 Gruppen zusammengelegt wurden, fand sich, dafs zufällig die Differenzen der Mittelwerthe von $\frac{1}{n^2}$ für je zwei benachbarte Gruppen ziemlich constant waren. Den 5 Constanten kommen folgende Werthe zu:

Digitized by Google

$$m = 24$$
$$A = 0{,}339303$$

(2.)
$$\log K = +\,0{,}639\,2818 - 3$$
$$\log A = +\,0{,}530\,5882 - 1$$
$$\log B = -\,0{,}170\,4998 - 3$$
$$\log C = -\,0{,}018\,2913 - 5$$
$$\log D = +\,0{,}984\,0739 - 8.$$

Was zunächst das Gröfsenverhältnifs der Coëfficienten der directen Potenzen der Wellenlänge zu denen der reciproken Potenzen betrifft, so ist dasselbe das gleiche wie früher. Die bezüglichen Glieder der Reihe sind daher an der Gesammtsumme mit einem Betrage betheiligt, welcher weit über die Beobachtungsfehler hinausgeht.

In der ersten der beiden Coëfficientenreihen hat zwar das L einen angebbaren Werth, aber das entgegengesetzte Vorzeichen von K. Die beiden Glieder:

$$L l^4 + K l^2$$

lassen sich auch hier ohne allen Nachtheil in ein einziges zusammenfassen.

Von den weiteren Constanten haben A und B Werthe wie sie erwartet werden mufsten. Dann aber erfolgt ein plötzlicher Sprung, insofern C, D und E ohne Continuität gegen B und ohne Regelmäfsigkeit gegen einander sich selber theilweise aufheben.

Ganz ähnlich verlaufen die Coëfficienten der zweiten Berechnung. Da zwar das C sich unmittelbarer an B anlegt, zum Theil jedoch durch das folgende, noch innerhalb der Continuität stehende D beeinträchtigt wird, so bleibt es ungewifs, ob die Potenz $\frac{1}{l^6}$ wesentlich ist oder nicht.

26. II. Ich wende mich hiernach zum zweiten Verfahren, zur Methode der kleinsten Quadrate. Damit den Resultaten ein möglichst hoher Grad von Zuverlässigkeit zukomme, wäre es nothwendig, von den Indices und Wellenlängen auf die entsprechenden primitiven Winkelmessungen zurückzugehen und mittelst passender Formeln für beide

Digitized by Google

Klassen derselben eine gleichzeitige Ausgleichung zu versuchen.

Nun liegen freilich die directen Winkelbestimmungen nicht vor, sie hätten auch insofern keine Bedeutung, als die Zahlen der Tabelle nicht unmittelbar, sondern wegen Berücksichtigung gewisser Correcturen erst mittelbar aus ihnen abgeleitet sind. Die Indices z. B. sind Mittelwerthe aus Einzelbestimmungen, die sich auf nahe liegende Temperaturen beziehen.

Ein solches Zurückgehen erscheint also unmöglich, man mufs bei den gegebenen Daten stehen bleiben.

Was sodann die Verbindung betrifft, in welcher die direct gemessenen Gröfsen n und λ zu einander stehen, so ist dieselbe complicirt. Sie hat die Form:

$$\frac{1}{n^2}+K'\frac{\lambda^2}{n^2}+a+b\frac{n^2}{\lambda^2}+c\frac{n^4}{\lambda^4}+d\frac{n^6}{\lambda^6}+e\frac{n^8}{\lambda^8}=0,$$

und die gleichzeitige Ausgleichung beider Variabeln würde offenbar äufserst mühsame Rechnungen erfordern. Dieselben vereinfachten sich bedeutend, wenn es gestattet wäre, die eine Variable, etwa n, als fehlerfrei vorauszusetzen und obige Gleichung nach dem Fehler des n — den wir durch δn bezeichnen wollen — aufzulösen.

Um den Grad der Berechtigung einer solchen Annahme zu prüfen, ist zu untersuchen, welchen Einflufs die thatsächlichen Fehler des λ auf den Index n ausüben. Nun ergiebt die Benutzung irgend welcher gut anschliefsenden Interpolationsformel, dafs z. B. für eine innere Wellenlänge:

$l = 0{,}44000$ (für die Nähe von 1 α)	$n = 1{,}73494\,.\,9$
$= 0{,}24516$ (nahe bei 37)	$= 1{,}78888\,.\,8$
$= 0{,}22768$ (bei 46)	$= 1{,}80255\,.\,0.$

Aus $l=\frac{\lambda}{n}$ findet man mit Benutzung dieser Indices die bezüglichen Werthe von λ. Es kommt resp.:

$$\lambda = 0{,}76337$$
$$= 0{,}43856$$
$$= 0{,}41041.$$

Digitized by Google

Berechnet man in gleicher Weise die Indices n' und Wellenlängen λ', die den um 10 Einheiten der fünften Stelle verkleinerten Werthen von l zukommen, so entsprechen sich:

$l' = 0{,}43990$	$\lambda' = 0{,}76321$	$n' = 1{,}73495 . 9$
$= 0{,}24506$	$= 0{,}43840$	$= 1{,}78895 . 7$
$= 0{,}22758$	$= 0{,}41025$	$= 1{,}80264 . 2.$

Es entsprechen sich daher weiter:

Für die Nähe	$\Delta l = l - l'$	$\Delta\lambda = \lambda - \lambda'$	$\Delta n = n' - n$
von 1α	10	16	1.0
37	10	16	6.9
46	10	16	9.2

ausgedrückt in Einheiten der fünften Decimale von l, λ und n.

Schätzen wir demzufolge den mittleren Fehler der Wellenlänge λ zu etwa 3 Einheiten, so würde auf den correct aus λ berechneten Index ein Fehler kommen, der für

Roth	$= 0.2$
Blau	$= 1.4$
Violett	$= 1.8$

Einheiten der fünften Stelle betrüge. Und wäre andrerseits der mittlere Fehler des Index gleich 2 Einheiten, so würde sich der durchschnittliche Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung (selbst am violetten Ende) zwischen den Gränzen $+4$ und -4 halten, insofern beide Fehler sich algebraisch addiren.

In Anbetracht der sehr bedeutenden Differenzen, welche die von van der Willigen berechneten Δ_{II} und Δ_{III} enthalten, erscheint der eben angedeutete Grad von Genauigkeit zufriedenstellend. Ich werde demzufolge n als abhängige und λ als unabhängige Variable betrachten dürfen.

27. Die eben festgestellte Gränze gewährt dann die weitere Vereinfachung, dafs die innere Wellenlänge l mit demselben Recht als unabhängig betrachtet werden darf wie λ. So entsprechen sich für die van der Willigen'sche Linie 46 die drei Werthe:

$\lambda = 0{,}41041 \qquad l = 0{,}22768 . 3 \qquad n = 1{,}80255 . 0$

Digitized by Google

genau. Wäre nun λ correct, n aber nur näherungsweise bekannt, so fragt es sich, welchen Einfluſs der in $l = \frac{\lambda}{n}$ liegende Fehler auf die strenge Berechnung des Index ausüben würde.

Nehmen wir an, der bekannte Werth von n sey um 10 Einheiten der fünften Stelle zu klein, sey also

$$n = 1{,}80245.$$

Die angedeutete Division ergiebt dann:

$$l = 0{,}22769\,.\,5$$

und somit:

$$\Delta l = 0{,}00001\,.\,3.$$

Nun entsprach vorhin einem $\Delta l = 10$ eine Differenz $\Delta n = 9\,.\,2$, es kommt also auf $\Delta l = 1\,.\,3$ die Differenz $\Delta n = 1\,.\,2$ Einheiten der fünften Stelle.

Beträgt der vorausgesetzte Fehler des Index nicht 10, sondern nur etwa 2 Einheiten, so wird die Rechnung nur mehr um $\Delta n = \frac{1\,.\,2}{5}$ Einheiten fehlerhaft, d. h. der mit Hülfe des Näherungswerthes l berechnete Index unterscheidet sich vom wahren nur um eine Gröfse, welche gegen die Beobachtungsfehler verschwindend klein ist.

28. Versteht man nun unter dem n der Gleichung:

$$\frac{1}{n^2} + K'l^2 + a + \frac{b}{l^2} + \frac{c}{l^4} + \frac{d}{l^6} + \ldots = 0$$

nicht mehr den correcten, sondern den mit einem Fehler δn behafteten Index, so tritt an die Stelle des $\frac{1}{n^2}$ der Werth:

$$\frac{1}{(n+\delta n)^2} = \frac{1}{n^2\left(1+2\frac{\delta n}{n}\right)} = \frac{1}{n^2}\left(1-2\frac{\delta n}{n}\right),$$

und für die Gröfse des Fehlers ergiebt sich:

$$\frac{1}{n^2} + K'l^2 + a + \frac{b}{l^2} + \frac{c}{l^4} + \frac{d}{l^6} + \ldots = 2\frac{\delta n}{n^3}$$

oder:

$$n + K'n^3l^2 + an^3 + b\frac{n^3}{l^2} + c\frac{n^3}{l^4} + \ldots = 2\,\delta n.$$

Wird diese Gleichung quadrirt und durch Summation auf sämmtliche Fehler ausgedehnt, so ergiebt die Differen-

Digitized by Google

tiation nach K', a, b, c ... als Bedingungen für das Minimum das System folgender Gleichungen:

$$K'\Sigma n^6 l^4 + a\Sigma n^6 l^2 + b\Sigma n^6 + c\Sigma \frac{n^6}{l^2} + d\Sigma \frac{n^6}{l^4} + \Sigma n^4 l^2 = 0$$

$$K'\Sigma n^6 l^2 + a\Sigma n^6 + b\Sigma \frac{n^6}{l^2} + c\Sigma \frac{n^6}{l^4} + d\Sigma \frac{n^6}{l^6} + \Sigma n^4 = 0$$

$$K'\Sigma n^6 + a\Sigma \frac{n^6}{l^2} + b\Sigma \frac{n^6}{l^4} + \Sigma \frac{n^4}{l^2} = 0$$

$$K'\Sigma \frac{n^6}{l^2} + a\Sigma \frac{n^6}{l^4} + \Sigma \frac{n^4}{l^4} = 0$$

$$K'\Sigma \frac{n^6}{l^4} + \Sigma \frac{n^4}{l^6} = 0$$

. . . . . .

29. Die Coëfficienten, die man mittelst derselben erhält, sind folgende:

$$m = 24$$
$$K = 0$$
$$A = 0{,}340994$$
$$\log A = +\,0{,}532\,7467 - 1$$
(3.) $$\log B = -\,0{,}230\,7816 - 3$$
$$\log C = +\,0{,}636\,8177 - 7$$
$$\log D = -\,0{,}758\,5817 - 9$$
$$\log E = -\,0{,}579\,2344 - 9.$$

$$m = 24$$
$$K = 0$$
$$A = 0{,}341140$$
$$\log A = +\,0{,}532\,9321 - 1$$
(4.) $$\log B = -\,0{,}233\,8733 - 3$$
$$\log C = -\,0{,}420\,6412 - 7$$
$$\log D = -\,0{,}266\,2422 - 8.$$

Würde man das Glied Kl^2 hinzunehmen, so erhielte man:

(5.) $$\log K = +\,0{,}593\,0060 - 3.$$

Liefse man dabei das D fallen, so würde:

(6.) $$\log K = +\,0{,}267\,9952 - 3.$$

Digitized by Google

$$m = 52$$

$$\log L = -0{,}251\,1489 - 1$$

$$\log K = +0{,}918\,4342 - 2$$

(7.) $$\log A = +0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

$$\log B = -0{,}862\,7373 - 4$$

$$\log C = -0{,}397\,3624 - 5.$$

Man sieht aus den beiden Columnen 3 und 4, dafs das hier eingeschlagene Verfahren für den Fall, dafs $K = 0$ gesetzt wird, zu Coëfficienten führt, die durchaus keine ordnungsmäfsige Gliederung zeigen. Um diese letztere herbeizuführen, bleibt nichts Anderes übrig, als schon $D = 0$ anzunehmen.

Die Reihe 7 ist einerseits vor D abgebrochen, aber andrerseits um L verlängert. K und L haben auch hier das entgegengesetzte Zeichen.

30. Da bisher n als Function von l betrachtet und dieses letztere, welches als correct behandelt wurde, in Wirklichkeit mit Fehlern behaftet ist, so ist klar, dafs in dem System von Gleichungen (§. 28) jede folgende — insofern sie höhere Potenzen enthält — unserer Voraussetzung mehr und mehr widerstreitet. Brauchbar bleibt das Verfahren daher nur bei einer beschränkten Anzahl von Constanten.

So lange $n = f(l)$ gesetzt wird, handelt es sich um die Construction einer Curve, deren Abscisse l und deren Ordinate n ist. Die Ausdehnung dieser Curve erstreckt sich zwischen den Gränzen:

$l = 0{,}44000$	$n = 1{,}734949$
$= 0{,}22768$	$= 1{,}802550$
$\Delta = 0{,}21232$	$\Delta = 0{,}067601$

und den Gränzabscissen l sind die folgenden Längen λ zugeordnet:

$$\lambda = 0{,}76337$$

$$0{,}41041$$

$$\Delta = 0{,}35296.$$

Das Wachsthum des n ist also verhältnifsmäfsig unbeträchtlich, und es ergab sich aus §. 26, dafs gleichen Zunahmen des l sehr ungleiche Zunahmen des n entsprechen.

Digitized by Google

Die letzte Gleichung läfst sich aber auch, wenn durch l^2 dividirt und mit n^2 multiplicirt wird, auf folgende Form bringen:

$$\frac{1}{\lambda^2} + K' + \frac{a}{l^2} + \frac{b}{l^4} + \frac{c}{l^6} + \frac{d}{l^8} = 0.$$

Betrachtet man λ als Function von l, so ist diese Reihe einfach gebaut, und da sich gleichfalls §. 26 zeigte, dafs für die ganze (bekannte) Ausdehnung des Spectrums gleichen Zuwächsen des l auch gleiche Zuwächse des λ entsprechen, so repräsentirt sie — l als Abscisse und λ als Ordinate aufgefafst — nahezu eine gerade Linie.

Im Gegensatz zu vorhin überwiegt hier das Wachsthum der Ordinate das der Abscisse, und während früher wegen der starken Krümmung der Curve die Gröfsenordnung der höheren Coëfficienten etwas verschoben seyn konnte, wird das bei einer ganz schwach und gleichförmig gekrümmten Linie weniger leicht der Fall seyn.

Wird also λ als abhängige und l als unabhängige Variable behandelt, so darf eine Gleichung erwartet werden, die sich einerseits der Erfahrung gleich gut anschliefst, und deren Coëfficienten nahezu die natürliche Rangordnung beobachten. Dieser Auffassung entspräche unmittelbar das Verfahren der Interferentialmethode, die ja die beiden gleichartigen Gröfsen λ und l direct zu messen gestattet.

Für unsern Fall müfste umgekehrt l als Function von λ betrachtet werden, indefs sieht man ein, dafs es in Anbetracht der Kleinheit der Beobachtungsfehler δn gleichgültig ist, ob λ oder $\frac{\lambda}{n}$ als unmittelbar gegeben angesehen wird.

31. Betrachten wir demzufolge in vorstehender Gleichung das λ als mit einem Fehler $\delta\lambda$ behaftet, so tritt an die Stelle von $\frac{1}{\lambda^2}$

$$\frac{1}{(\lambda+\delta\lambda)^2} = \frac{1}{\lambda^2}\left(1 - 2\frac{\delta\lambda}{\lambda}\right),$$

so dafs kommt:

$$\frac{1}{\lambda^2} + K' + \frac{a}{l^2} + \frac{b}{l^4} + \frac{c}{l^6} + \ldots = 2\frac{\delta\lambda}{\lambda^3}$$

Digitized by Google

oder:

$$\lambda + K'\lambda^3 + a\frac{\lambda^3}{l^2} + b\frac{\lambda^3}{l^5} + c\frac{\lambda^2}{l^3} + \ldots = 2\delta\lambda.$$

Wird diese Gleichung quadrirt, durch Summation auf sämmtliche Beobachtungen ausgedehnt und nach K', a, b, c... differentiirt, so erhält man folgendes System von linearen Gleichungen:

$$K'\Sigma n^6 l^6 + a\Sigma n^6 l^4 + b\Sigma n^6 l^2 + c\Sigma n^6 + d\Sigma\frac{n^6}{l^2} + \Sigma n^4 l^4 = 0$$
$$K'\Sigma n^6 l^4 + a\Sigma n^6 l^2 + \quad + \Sigma n^4 l^2 = 0$$
$$K'\Sigma n^6 l^2 + a\Sigma n^6 \quad + \quad + \Sigma n^4 \quad = 0$$
$$K'\Sigma n^6 \quad +$$
. . . . . .

Dasselbe unterscheidet sich von dem des §. 28 nur dadurch, dafs jenes erst mit der zweiten der hier stehenden Gleichungen beginnt.

32. Mittelst dieser Gleichungen ergeben sich für die Coëfficienten folgende Werthe:

$$m = 24$$
$$K = 0$$
$$A = 0{,}3407960$$
$$\log A = +0{,}532\,4945 - 1$$
(8.) $$\log B = -0{,}217\,0548 - 3$$
$$\log C = -0{,}506\,2809 - 6$$
$$\log D = -0{,}071\,1467 - 9$$

$$m = 24$$
$$A = 0{,}3402510$$
$$\log K = +0{,}237\,0695 - 3$$
$$\log A = +0{,}531\,7992 - 1$$
(9.) $$\log B = -0{,}203\,1072 - 3$$
$$\log C = -0{,}676\,0213 - 6$$
$$\log D = -0{,}908\,3108 - 11.$$

$$m = 52$$
$$\log K = -0{,}947\,7147 - 3$$
$$\log A =$$
(10.) $$\log B =$$
$$\log C =$$
$$\log D = -0{,}066\,5230 - 6.$$

Digitized by Google

Läfst man D fallen, so wird:

(11.) $\log K = +0{,}685\,9800 - 3.$

Die beiden Reihen 8 und 9 erfreuen sich einer gleich guten Convergenz. Aus der ersteren ersieht man, dafs die Cauchy'sche Reihe für die vorliegenden Beobachtungen neben den beiden ersten Christoffel'schen Gliedern noch zwei weitere hat, von denen namentlich das vorletzte einen bemerkenswerthen Einfluſs ausübt. Das ergiebt sich z. B. aus folgenden numerischen Werthen:

$\frac{1}{n_{1\beta}^2} =$	$\frac{1}{n_{46}^2} =$
$+0{,}34079\,.\,60$	$+0{,}34079\,.\,60$
$-0{,}00857\,.\,11$	$-0{,}03179\,.\,77$
$-0{,}00008\,.\,67$	$-0{,}00119\,.\,39$
$-0{,}00000\,.\,02$	$-0{,}00000\,.\,84.$

Der Einfluſs des letzten Gliedes ist bereits so unbedeutend, dafs eine Vernachlässigung desselben (für 46) nur eine Differenz von 2 Einheiten der fünften Decimale des Index bewirkt.

Mittelst der Coëfficienten der Reihe (8) sind dann die Indices sämmtlicher benutzten 24 Beobachtungen berechnet und deren Differenzen gegen die beobachteten in Col. Δ_{IV} der Tab. 9 aufgeführt. Die Summe der erhaltenen Fehlerquadrate beträgt 314. — Wenn zwar die Abweichungen im Allgemeinen sich innerhalb der Beobachtungsfehler halten, so hat doch die berechnete Curve (von den Punkten 36_β und 43 abgesehen) mit der beobachteten drei scharf charakterisirte Durchschnittspunkte; die Zeichen innerhalb ihrer Intervalle sind wesentlich constant und alternirend.

Während schon bei Reihe (8) der Coëfficient D einen fast verschwindenden Werth hat, ist das in viel höherem Grade der Fall bei Reihe (9). Die Reihe (10), die sich auf sämmtliche Beobachtungen bezieht, ergiebt sogar bei Hinzunahme des D für K ausnahmsweise das negative Zeichen und andererseits hinsichtlich der Gröfsenordnung von B, C, D ein wirres Durcheinander. Sie wird erst dann correct, wenn $D = 0$ gesetzt wird.

Digitized by Google

Sonach ergiebt sich aus diesen Rechnungen, *dafs in der Reihe*:

$$\frac{1}{\lambda^2} = K + \frac{A}{l^2} + \frac{B}{l^4} + \frac{C}{l^6} + \frac{D}{l^8} + \ldots$$

oder:

$$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6} + \ldots$$

alle nach dem vierten folgenden Glieder zu der Gesammtsumme nichts Wesentliches mehr beitragen, dafs jedoch dieses vierte Glied selber ($C_9 > C_8$, dessen Gewicht aus vorstehenden Summen hervorgeht) *noch einen kräftigen Einflufs ausübt.*

33. Was insbesondere die Werthe für K betrifft, so lassen sich dieselben in zwei Klassen bringen; es war nämlich in Reihe:

(1)	$\log K = +$ 0,303 1352 $-$ 3,	(2)	$= +$ 0,639 2818 $-$ 3
(6)	0,267 9952 $-$ 3,	(5)	0,593 0060 $-$ 3
(9)	0,237 0695 $-$ 3,	(11)	0,685 9800 $-$ 3.

Da das Glied Kl^2 wesentlich eine Ergänzung des A ist, so laufen die Werthe des A denen des K umgekehrt parallel.

Die berechnete Curve also hat je nach dem Grade, in dem besonders die rothen Strahlen bei der Rechnung zur Geltung kommen, einen etwas anderen Verlauf. Man darf vielleicht daraus schliefsen, dafs nicht alle Strahlen vollkommen gleichwerthig sind, dafs vielmehr die Beobachtung der Endstrahlen mit gröfseren Fehlern behaftet ist als die der mittleren (gelben).

Beschränkt man in der That die Zahl der Constanten auf 4 und schreibt:

$$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2}\frac{1}{1 - \frac{C''}{l^2}},$$

so erhält man nach der einfacheren, sich mehr allseitig anschliefsenden Gruppenmethode, wenn einmal die 24 Strahlen durch Addition je 6 auf einander folgender in 4 Gruppen gebracht werden, folgende Constanten:

Digitized by Google

$$m = 24$$
$$K = +0{,}003192$$
$$A = +0{,}3398171$$

(12.)
$$\log K = +0{,}504\,0845 - 3$$
$$\log A = +0{,}531\,2452 - 1$$
$$\log B = -0{,}193\,2510 - 3$$
$$\log C'' = +0{,}675\,5750 - 3.$$

Und wenn ebenso die 52 Strahlen durch Addition je 13 benachbarter behandelt werden, so sind die Coëfficienten folgende:

$$m = 52$$
$$K = +0{,}002765$$
$$A = +0{,}3399315$$

(13.)
$$\log K = +0{,}441\,6810 - 3$$
$$\log A = +0{,}531\,3914 - 1$$
$$\log B = -0{,}195\,7926 - 3$$
$$\log C'' = +0{,}512\,2276 - 3.$$

Die beiden Werthe für K unterscheiden sich nicht mehr erheblich, und sie liegen überdiefs ziemlich in der Mitte zwischen den beiden entfernteren obigen Werthen.

Diese letzten Coëfficienten sind nun in der früher besprochenen Weise zur Berechnung sämmtlicher Indices benutzt worden. Die entsprechenden Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung findet man in Col. Δ_v der Tab. 9. Die Uebereinstimmung ist hier eine so vorzügliche, wie sie nur erwartet werden konnte, sowohl was oftmaligen Wechsel der Vorzeichen als was die Kleinheit der Abweichungen betrifft. Die Differenzen sind auch hier, wohl entsprechend der gröfseren Intensität, für die mittlere Parthie des Spectrums am kleinsten.

Bildet man die Gesammtsumme der Fehlerquadrate, so übersieht man, wie sehr überlegen die hier benutzte Reihe denen ist, die van der Willigen verwandte. Die Summe der Fehlerquadrate der 24 Strahlen, auf die sich die vorhergehende Columne bezieht, ist 156, während sie sich für diese letztere zu 314, also doppelt so grofs, ergiebt.

Digitized by Google

34. Die 24, in der Tabelle mit einem Sternchen versehenen Indices sind wesentlich mit Rücksicht auf die Schärfe ihrer bezüglichen Spectrallinien ausgesucht, und ihre allgemeine Vertheilung ist im Ganzen eine regelmäfsige. Das System dieser 24 Beobachtungen dürfte daher vor der Gesammtzahl derselben gewisse Vorzüge voraus haben. Dafs gerade für dieses System die Coëfficienten 12 und 13 nahezu den entsprechenden Gleichungen des §. 31 genügen, läfst sich in folgender Weise darthun.

Setzt man:

$$\frac{1}{1-\frac{C''}{l^2}} = 1 + \frac{\alpha^2}{l^2} + \frac{\alpha^4}{l^4} + \frac{\alpha^6}{l^6} + \ldots,$$

so lassen sich begreiflicher Weise die Coëfficienten 12 und 13 auch durch die folgenden ersetzen:

	12_b	13_b
$\log K =$	$+ 0{,}504\,0845 - 3$	$= + 0{,}441\,6810 - 3$
$\log A =$	$+ 0{,}531\,2452 - 1$	$+ 0{,}531\,3912 - 1$
$\log B =$	$- 0{,}193\,2510 - 3$	$- 0{,}195\,7926 - 3$
$\log C =$	$- 0{,}725\,0064 - 6$	$- 0{,}708\,0418 - 6$
$\log D =$	$- 0{,}256\,7618 - 8$	$- 0{,}220\,2910 - 8$
$\log E =$	$- 0{,}788\,5172 - 11$	$- 0{,}732\,5402 - 11$
$\log F =$	$- 0{,}320\,2726 - 13$	$- 0{,}244\,7894 - 13.$

Fafst man andererseits in den genannten Gleichungen:

$$K' \Sigma n^6 l^6 + a \Sigma n^6 l^4 + b \Sigma n^6 l^2 + c \Sigma n^6 + d \Sigma \frac{n^6}{l^2} + \ldots + \Sigma n^4 l^4 = 0,$$

. . . . . .

wo das Summenzeichen sich auf die besprochenen 24 Beobachtungen beziehen möge, die letzten Glieder $\Sigma n^4 l^4$, $\Sigma n^4 l^2$, Σn^4 ..... auf als Functionen der übrigen, so lassen sich dieselben mit Hülfe der obigen Coëfficienten berechnen. Man erhält so:

Digitized by Google

			12_4	13_4
$\Sigma n^4 l^4$	$= 2{,}34794923$	$\Delta =$	$+ 0{,}00000379$	$= - 685$
$\Sigma n^4 l^2$	$= 21{,}6730045$	$=$	$+ 0{,}0000143$	$= - 288$
Σn^4	$= 234{,}904309$	$=$	$+ 0{,}000008$	$= 00$
$\Sigma \frac{n^4}{l^2}$	$= 2946{,}58181$	$=$	$- 0{,}00317$	$= + 148$
$\Sigma \frac{n^4}{l^4}$	$= 41420{,}3735$	$=$	$- 0{,}0635$	$= + 225$
$\Sigma \frac{n^4}{l^6}$	$= 630979{,}960$	$=$	$- 1{,}330$	

wo die Δ sich auf die Differenzen beziehen zwischen directer und indirecter Berechnung.

Vergleicht man dieselben nach Vorzeichen und Gröfse, so ergiebt sich, dafs es zwischen den Coëfficienten 12_4 und 13_4 irgend ein intermediäres System geben mufs, welches die genannten Differenzen alle fast auf 0 reducirt. — Selbstverständlich wird man nicht mehr als 4 bis 5 Gleichungen in Betracht ziehen dürfen, da die höheren Potenzen von successiv ansteigende Fehler enthalten. Es ordnen sich die zu addirenden Zahlen zu keilförmigen Columnen an, und deren Gestalt wird immer spitzer, so dafs bei den hohen Potenzen nur mehr die extremen (rothen oder violetten) Endglieder zur Wirkung kommen.

35. Fassen wir die hier erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dafs auch aus den Beobachtungen des Merz'schen Flintglases trotz der engen Versuchsgränzen mit Sicherheit zu schliefsen ist, dafs:

1) *die reine Cauchy'sche Reihe der Erfahrung nicht genügt, dafs dieselbe*
2) *durch ein Glied Kl^2 ergänzt werden mufs, und dafs so im Ganzen 4 Constanten erforderlich sind und ausreichen, dafs endlich auch*
3) *die von mir gewählte Form der Reihe ihren empirischen Werth keineswegs beeinträchtigt.*

Vorstehende Punkte dürfen sonach als das allgemeine Resultat der bisherigen Rechnungen angesehen werden. — Sofern man sie als wirklich bewiesen annimmt, wird man

Digitized by Google

bei ähnlichen Bestimmungen den Einfluſs der Coëfficienten der directen Wellenlängen nicht mehr übersehen dürfen.

War es indeſs gestattet, die absteigenden Potenzen in ein einziges Glied zusammenzufassen, so wird ein analoges Verfahren in noch höherem Grade hinsichtlich der übrigen Glieder erlaubt seyn. Ich gebe daher der Gleichung 8 die definitive folgende Form:

$$9) \qquad \frac{1}{n^2} = A\frac{1}{1-kl^2} + B\frac{1}{l^2-C''}.$$

---

36. Von Mascart liegt aufser der früher benutzten Beobachtungsreihe bezüglich des ordinären Strahles des Kalkspath noch eine solche vor für den extraordinären Strahl, sowie ferner eine vollständige Bestimmung der Indices beider Hauptstrahlen des Quarzes. Ich habe dieselben nach Gleichung 8 berechnet und die von Mascart gegebenen Werthe nebst den entsprechenden Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung zu folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 10.

Kalkspath.

	Ordinärer Strahl		Extraordinärer Strahl	
$\log K$	+ 0,691 0252 — 3		+ 0,278 4361 — 3	
$\log A$	+ 0,569 3677 — 1		+ 0,660 2956 — 1	
$\log B$	— 0,003 2239 — 3		— 0,903 5284 — 4	
$\log C''$	+ 0,807 0652 — 4		+ 0,291 3806 — 3	
	n_0	Δ_0	n_e	Δ_e
A	1,65013	+ 5	1,48285	+ 7
a	1,65162	— 2	—	—
B	1,65296	— 3	1,48409	+ 1
C	1,65446	0	1,48474	0
D	1,65846	+ 2	1,49654	0
E	1,66354	+ 5	1,48885	+ 2
b	1,66446	— 4	—	—
F	1,66793	0	1,49084	0
G	1,67620	0	1,49470	+ 14
H	1,68330	0	1,49777	4

Digitized by Google

	n_0	Δ_0	n_e	Δ_e
L	1,68706	— 3	1,49941	0
M	1,68966	+ 1	1,50054	0
N	1,69441	+ 3	1,50256	— 6
O	1,69955	+ 3	1,50486	0
P	1,70276	— 4	1,50628	0
Q	1,70613	— 2	1,50780	+ 7
R	1,71155	+ 3	1,51028	+ 24.

Fast scheint es, als ob die Δ_e für *G* und *R* weniger auf gewöhnliche Beobachtungsfehler, als auf zufällige Versehen hindeuten.

Tabelle II.

Quarz.

	Ordinärer Strahl		Extraordinärer	
log *K*	+ 0,676 1447	— 3	+ 0,677 4149	— 3
log *A*	+ 0,627 7358	— 1	+ 0,622 7630	— 1
log *B*	— 0,919 0876	— 4	— 0,919 5954	— 4
log *C''*	— 0,129 6577	— 4	— 0,126 5010	— 4.

	n_0	Δ_0	n_e	Δ_e
A	1,53902	— 14	1,54812	— 2
a	1,54018	+ 4	1,54919	+ 4
B	1,54099	+ 2	1,55002	+ 2
C	1,54188	+ 2	1,55095	+ 3
D	1,54423	0	1,55338	+ 2
E	1,54718	+ 1	1,55636	— 1
b	1,54770	— 6	1,55694	— 3
F	1,54966	— 3	1,55897	— 1
G	1,55429	0	1,56372	0
H	1,55816	+ 1	1,56770	0
L	1,56019	+ 2	1,56974	— 5
M	1,56150	— 3	1,57121	+ 1
N	1,56400	— 1	1,57381	+ 5
O	1,56668	+ 1	1,57659	+ 8
P	1,56842	+ 6	1,57822	— 2
Q	—	—	1,57998	— 2
R	—	—	1,58273	— 5.

Digitized by Google

37. Von älteren Bestimmungen will ich nur eine Reihe herausgreifen, nämlich die Brechungsindices der drei Hauptstrahlen des Arragonit von Rudberg. Dieselben bieten aufser ihrem historischen Interesse noch den Vorzug, dafs man drei verschiedene Gruppen von Constanten erhält, die sich sämmtlich auf die gleiche chemische Substanz beziehen.

Tabelle 12.

Arragonit.

	α	β	γ
K	0,00334	0,00330	0,00134
A	0,3591248	0,3608459	0,4321871
$\log K$	0,524 2761 — 3	0,518 6455 — 3	0,126 4842 — 3
$\log A$	0,555 2454 — 1	0,557 3218 — 1	0,635 6718 — 1
$\log B$	—0,974 7755 — 4	—0,971 3175 — 4	— 0,892 3920 — 4
$\log C''$	—0,757 3605 — 4	—0,879 6692 — 4	+0,443 4863 — 4

	B	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
n_α	1,68061	1,68203	1,68589	1,69084	1,69515	1,70318	1,71011
Δ_α	— 1	0	— 1	+ 1	— 1	— 3	+ 4
n_β	1,67631	1,67779	1,68157	1,68634	1,69053	1,69836	1,70509
Δ_β	- 6	+ 4	+ 4	0	— 4	— 4	+ 3
n_γ	1,52749	1,52820	1,53013	1,53264	1,53479	1,53882	1,54226
Δ_γ	0	0	- 2	+ 1	— 2	— 1	+ 2

38. Die auf Kronglas bezüglichen Messungen Mascart's glaube ich übergehen zu dürfen. — Ich schliefse diesen Theil meiner Aufgabe mit der Berechnung derjenigen Substanz, die in der Dispersionslehre von jeher eine hervorragende Stellung einnimmt. Vom Schwefelkohlenstoff nämlich liegt eine Beobachtungsreihe vor von Verdet[1]), die zwar die Indices nur auf vier Decimalen angiebt, sich indefs vor den älteren Bestimmungen dadurch auszeichnet, dafs die Temperatur möglichst constant erhalten wurde. Die neueren Angaben z. B. von Wüllner u. Hagen beziehen sich blofs auf drei Spectrallinien und sind daher für unseren Zweck werthlos.

Die Constanten des Schwefelkohlenstoff sind in doppelter Weise berechnet worden, einmal mit Berücksichtigung

1) *Verdet, Ann. de chim. 3. série t. LXIX, p.* 480.

Digitized by Google

sämmtlicher Strahlen (mittelst willkührlicher Gruppirung) und sodann mit directer Benutzung der 4 Einzelstrahlen *C*, *E*, *F*, *G*. Man erhielt so folgende Werthe:

I.	II.
$K = -0{,}000483$	$K = 0{,}0000$
$A = 0{,}400600$	$A = 0{,}400463$
$\log K = -0{,}683\,7612 - 4$	
$\log A = +0{,}602\,7109 - 1$	$\log A = +0{,}602\,5624 - 1$
$\log B = -0{,}440\,4184 - 3$	$\log B = -0{,}439\,9733 - 3$
$\log C'' = +0{,}395\,6906 - 3$	$\log C'' = +0{,}368\,3122 - 3.$

In beiden Reihen hat *K* einen so kleinen Werth, wie bei keiner andern Substanz. Hält man mit Rücksicht auf das aufsergewöhnliche Vorzeichen von *K* in Beihe I die zweite für richtiger, so berechnen sich zu den von Verdet gegebenen Zahlen folgende Differenzen Δ_1:

Tab. 13.

	B	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
n	1,6114	1,6147	1,6240	1,6368	1,6487	1,6728	1,6956
Δ_1	— 03	00	— 03	00	00	00	+ 27
Δ_{II}	+ 04	»	— 20	— 32	— 35	»	+ 110

Ohne Zweifel stellt sich die Differenz für *H* ihrer aufsergewöhnlichen Gröfse wegen in denselben Rang wie die analogen Zahlen im extraordinären Spectrum des Kalkspath und im ordinären des Quarz. Vergleicht man übrigens die Länge der Spectra für Kalkspath und Schwefelkohlenstoff, so findet man, dafs bei gleichem mittleren Index für (den ordinären Strahl des) Kalkspath:

$$n_H - n_A = 0{,}06142$$

und für Schwefelkohlenstoff:

$$n_G - n_D = 0{,}0614$$

beträgt, dafs also das Spectrum des Schwefelkohlenstoff noch innerhalb der angedeuteten Begränzung dem Gesammtspectrum des Kalkspath an Länge gleichkommt.

Man darf daher schliefsen, dafs wirklich für Schwefelkohlenstoff die Constante *K* hinsichtlich der Vertheilung der (optischen) Farben ohne Bedeutung ist.

Digitized by Google

Einen wie wesentlichen Einfluſs dagegen andererseits das der Christoffel'schen Formel hinzugefügte Glied $B\frac{C''}{l^4}$ hat, ersieht man aus den Differenzen Δ_{II} bei deren Berechnung (aufser $K = 0$ auch) $C'' = 0$ angenommen ist [1]).

(Schluſs im nächsten Heft.)

II. *Ueber das Tönen erhitzter Röhren und die Schwingungen der Luft in Pfeifen von verschiedener Gestalt; von Dr. Carl Sondhaufs.*

Realschul-Director zu Neifse.

Wenn man an eine Glasröhre von etwa zwei Millimetern Weite und 100 bis 200 Millimetern Länge eine Kugel von zweckmäfsiger Gröfse bläst, so hört man oft, sobald man den Mund von der Röhre zurückzieht, einen lauten durch die Schwingungen der Luft in der Röhre erzeugten Ton, welcher so lange anhält, als die Kugel heifs genug ist, und durch das Erhitzen der Kugel wieder zum Ansprechen gebracht werden kann. Bei der Anwendung von etwas weiteren Glasröhren mufs man die Röhre unmittelbar an der Kugel durch Ausziehen verengen, um damit einen zur Erzeugung des Tons geeigneten Apparat zu Stande zu bringen. Ich habe diese Erscheinung, welche sich beim Glasblasen manchmal zufällig darbietet, schon während meiner Universitätsjahre bemerkt und damals schon die Fertigkeit, solche tönende Röhren anzufertigen, erworben. Nachdem Pinaud (*l'Institut* No. 131, *p.* 366 und Pogg. Ann. XLII, S. 610 1837) und C. Marx (Erdmann's Journ. f. prakt.

1) Von weiteren Substanzen sind unter andern mehr oder weniger vollständig berechnet worden: Flintglas von Dutirou, Merz und (Flintglas Clement) von Mascart, Topas von Rudberg, Aether, Jodmethyl und Jodäthyl von Gladstone. Ich halte jedoch die bisher gegebenen Tabellen für mehr als ausreichend.

Digitized by Google

Chemie Bd. XXII, S. 129 1841) über diese Tonerzeugung ihre Beobachtungen und Ansichten veröffentlicht hatten, widmete ich derselben eine sorgfältige Untersuchung, deren Resultate in der Abhandlung: »Ueber die Schallschwingungen der Luft in erhitzten Glasröhren und in gedeckten Pfeifen von ungleicher Weite« [1]) niedergelegt sind. Diese jetzt beinahe schon 20 Jahre alte Arbeit, in welcher ich allerdings nur eine einzelne Erscheinung studirt, aber, wie ich glaube, sorgfältig und ziemlich erschöpfend behandelt habe, schien dadurch eine etwas weitergehende Bedeutung zu gewinnen, dafs es mir gelang, das Gesetz über die Abhängigkeit der erzeugten Töne von den Dimensionen der Apparate zu ermitteln, wodurch es möglich wurde, die Schwingungszahlen der Töne aus der Länge und Weite der Röhre und dem Volumen der angeblasenen Kugel zu berechnen. Die Anzahl der Schwingungen, welche die Luft in Folge der Erhitzung der Kugel in einem solchen Apparate macht, steht nämlich im geraden Verhältnifs zu der Quadratwurzel aus dem Querschnitt der Röhre und im umgekehrten Verhältnisse zu den Quadratwurzeln aus dem Volumen der Kugel und der Länge der Röhre. Die Schwingungszahl des Tons n wird also hiernach durch die Formel

$$n = C\sqrt{\frac{S}{VL}} \qquad \text{I.}$$

ausgedrückt, in welcher S den Querschnitt, L die Länge der Röhre, V das Volumen der Kugel und C eine Constante bedeutet, deren mittleren Werth ich gleich 104400 fand [2]). Dieser Werth der Constanten ist nach meiner damaligen Auffassungsweise auf die Anzahl der halben Schwingungen, welche der Ton in der Secunde macht, bezogen; wenn man dagegen, wie es jetzt üblich ist, die hin- und hergehende Bewegung des tönenden Körpers als *eine* Schwingung ansieht, also die ganzen Schwingungen zählt, so ist $C = 52200$. In meinen ersten Arbeiten sind die Schwingungszahlen der Töne nach der alten Auffassungsweise an-

1) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 1, 1850
2) A. a. O. S. 26.

Digitized by Google

gegeben und müssen daher sämmtlich durch 2 dividirt werden, um sie mit der jetzt üblichen Zählart in Uebereinstimmung zu bringen.

Die erwähnte Formel erwies sich schliefslich innerhalb gewisser Gränzen auch als brauchbar zur Berechnung der Schwingungszahlen der Töne, welche man durch Anblasen gedeckter Pfeifen von flaschenförmiger Gestalt erhält, wie ich durch eine Anzahl Versuche nachgewiesen habe [1]). Allgemeine Gültigkeit kann der Formel hier allerdings nicht beigelegt werden, denn sie stimmt nur so weit mit der Erfahrung überein, als der Querschnitt der Röhre im Vergleich zu ihrer Länge und zu der Gröfse der Kugel klein ist. Wenn man nämlich in der Formel $V = 0$ oder $L = 0$ setzt, so wird n unendlich grofs, während der Apparat nach dieser Annahme sich zu einer an dem einen Ende geschlossenen Röhre oder zu einer kubischen Pfeife gestaltet, deren Töne unter allen Umständen ganz bestimmte endliche Schwingungszahlen haben. Auf diesen Umstand hat namentlich G. Wertheim in seiner Abhandlung: »Ueber die Schallschwingungen der Luft« [2]) aufmerksam gemacht. Dieser deutsche Forscher, dessen plötzlicher Tod 1861 die wissenschaftliche Welt in Trauer versetzt hat, beschäftigte sich ziemlich zu derselben Zeit in Frankreich, dem Vaterlande Savart's, mit der Lösung ähnlicher akustischer Probleme. Die von ihm aufgestellten Formeln stimmen mit seinen sehr umfangreichen Versuchen überein, sind aber zum Theil sehr complicirt und sind von den Physikern nicht als Ausdruck des Naturgesetzes anerkannt worden. Die Versuche von Zamminer [3]), welche, da sie zum Theil mit Hülfe eines Weber'schen Monochords ausgeführt worden sind, mit dem Anspruch auf grofse Genauigkeit auftreten konnten,

1) A. a. O. S. 32, Tabelle VII.

2) *Ann. de Chim. et Phys.* 3. *série t.* XXXI, *p.* 385 und Journ. für Physik und physikalische Chemie des Auslandes von Dr. A. Krönig 2. Bd., S. 485.

3) Ueber die Schwingungsbewegung der Luft in Pogg. Ann. Bd. XCVII, S. 173, 1856.

Digitized by Google

lieferten schätzenswerthe Beiträge zur Kenntnifs der Luftschwingungen, aber auch nicht die Mittel, die Schwingungszahlen der Pfeifen genau zu berechnen. Das unschätzbare Werk von H. Helmholtz »Die Lehre von den Tonempfindungen«, welches ein Ergebnifs in der Geschichte der Akustik bildet, ist nicht auf die Ermittelung solcher Einzelnheiten gerichtet.

Die Tonerregung durch Wärme, welche jedenfalls dadurch interessant ist, dafs sie ein Mittel gewährt, Luftsäulen von der Stelle der kleinsten Bewegung aus, wo also die gröfste Verdichtung und Verdünnung abwechselnd stattfindet, in stehende Schwingungen zu versetzen, ist überhaupt seit jener Zeit nicht beachtet worden, denn ich finde sie fast nirgends erwähnt. Ich gestatte mir daher, dieselbe wieder in Erinnerung zu bringen, indem ich einen Nachtrag zu der früheren Arbeit liefere, und freue mich, zugleich auch die damals aufgestellte Formel für die Schwingungszahlen jetzt von der ihr anhaftenden Beschränkung befreit produciren zu können.

1. *An beiden Enden offene Röhren, welche durch Wärme zum Tönen gebracht werden.* Ich habe den Gedanken lange mit mir herumgetragen, dafs es möglich seyn müsse, Apparate anzufertigen, welche sich zu den früher von mir construirten durch Wärme tönenden Röhren so verhielten wie offene Pfeiffen zu gedeckten, dafs also eine an beiden Enden offene Glasröhre, in deren Mitte eine Erweiterung von zweckmäfsiger Gröfse ausgeblasen wird, tönen müsse, wenn die Erweiterung hinreichend erhitzt wird. So wie nämlich in den alten aus einer Kugel und einer Röhre bestehenden Apparaten die eingeschlossene Luftsäule von der Kugel aus in Folge des durch die Erhitzung derselben gestörten Gleichgewichts nach dem offenen Ende der Röhre hin in Schwingung versetzt wird, so meinte ich, müfste auch in einem Apparate, welcher aus einer mit zwei Röhren verschenen Kugel besteht, die Luft von einer in der Kugel sich bildenden Knotenfläche aus nach beiden Seiten hin oscilliren, wenn

Digitized by Google

nur die zweckmäfsigen Dimensionen getroffen wären und die Kugel hinreichend erhitzt würde.

Das Gelingen des Vecsuchs bestätigte diese Ansicht; doch war die erste Ausführung desselben schwieriger als bei den früher untersuchten Apparaten, obwohl dazu nichts erforderlich ist, als die Mitte einer etwa zwei Millimeter weiten Glasröhre so lange durch Ausblasen zu erweitern, bis sie tönt, wenn beide Enden offen sind. Ich bin mit dem Versuche zuerst zu Stande gekommen, indem ich aus etwas weiteren Glasröhren von nicht zu dünner Wand Kugeln von verschiedener Gröfse blies, welche mit zwei durch das Ausziehen der Röhre erhaltenen engen Röhrchen oder Hälsen versehen waren. Die Hälse wurden dann so abgeschnitten, dafs die auf beiden Seiten der Kugel übrig bleibenden Stücke möglichst gleich waren. An dieselben wurden kleine durchbohrte Pfröpfchen angepafst und mittelst derselben noch zwei Glasröhren von gleicher Weite und Länge luftdicht angefügt. Der auf diese Weise hergestellte Apparat bildete im Ganzen also eine offene Röhre, in deren Mitte sich eine Kugel befand und welche auf beiden Seiten der Kugel verengt war. Die Dimensionen des Apparats wurden nun durch Verkürzen der beiden Hälse und durch Ansetzen anderer Röhren von verschiedener Weite und Länge abgeändert, bis bei dem Erhitzen der Kugel der Ton entstand.

Der mit diesen erhitzten offenen Röhren erzeugte Ton ist hinreichend laut und deutlich, so dafs man ihn im ganzen Zimmer hört, und überhaupt in Allem dem Tone der früher betrachteten nur an einer Seite offenen Apparaten ähnlich. Seine Höhe ist eine bestimmte und hängt von den Dimensionen des Apparats in der Weise ab, dafs dieselbe zunimmt, wenn die Kugel kleiner wird, und die an derselben befindlichen Hälse verkürzt werden. Die schon von Pinaud gemachte Bemerkung, welche ich bei meiner früheren Untersuchung bezüglich der alten Apparate bestätigt fand, dafs nämlich die Anwesenheit von Dämpfen in den durch Erhitzung tönenden Apparaten die Erzeugung des Tons be-

Digitized by Google

günstigt und in sehr vielen Fällen bedingt, gilt für die neuen an beiden Seiten offenen Apparate ebenfalls. Man kann daher Apparate, welche, obwohl sie zweckmäfsig construirt zu seyn scheinen, nicht tönen wollen, dadurch zum Ansprechen bringen, dafs man sie inwendig befeuchtet, etwa mittelst eines langen engen Röhrchens einen Tropfen Wasser in die Kugel einführt. Wenn man dieses Hülfsmittel anwendet, mufs man darauf achten, dafs die an der Kugel sitzenden engen Röhrchen nicht durch Wassertröpfchen, welche sich dort aus den sich condensirenden Dämpfen leicht bilden, verschlossen werden, weil dadurch die Entstehung des Tons gehindert wird. Ist blos das eine Röhrchen auf diese Weise verschlossen, so entsteht oft ein tieferer Ton, welcher dem Tone einer gedeckten Pfeife entspricht, und welcher in den höheren Ton der beiderseits offenen Röhre übergeht, wenn das sperrende Wassertröpfchen beseitigt wird.

Um von den auf die angegebene Weise construirten Apparaten eine bessere Vorstellung zu geben, will ich den gröfsten und kleinsten derselben durch Angabe der Dimensionen näher beschreiben. Die kugelige Erweiterung des gröfsten Apparats, hat keine regelmäfsige Gestalt, besonders nachdem sie bei dem wiederholten Gebrauche etwas zusammengeschmolzen ist; ich möchte sie einem Umdrehungs-Ellipsoïde vergleichen, welches in der Axe 2,5 Centimeter lang ist und im Aequator 2 Ctm. Durchmesser hat. Die beiden an der Kugel sitzenden Röhrchen, welche nicht cylindrisch sind, sondern sich nach der Kugel hin erweitern, möchte ich 2 Millimeter weit und 4,5 Centimeter lang schätzen. Die an diese Röhrchen mit kleinen durchbohrten Korken befestigten beiden Röhren sind 8 Millimeter weit und 37 Centimeter lang. Der Apparat, welcher im Ganzen etwa 85 Ctm. lang ist, spricht nur an, wenn er inwendig befeuchtet wird, giebt aber dann einen lauten und deutlichen Ton, welcher dem kleinen *f* am nächsten kommt.

Der kleinere Apparat ist zusammengesetzt aus einer mit zwei kaum 1 Millimeter weiten und wenig über 2 Centime-

Digitized by Google

ter langen Röhrchen versehenen Kugel von ungefähr einem Centimeter Durchmesser und zwei mit Pfröpfchen angesetzten Röhren von nicht ganz 6^{mm} Weite und reichlich 11^{cm} Länge. Er läfst ohne innere Befeuchtung das zweigestrichene *d* hell und deutlich hören, wozu aber eine so bedeutende Erhitzung der Kugel nothwendig ist, dafs das Glas weich zu werden anfängt.

Solche Apparate sind hinreichend geeignet, die Ueberzeugung zu gewähren, dafs die in einer offenen Röhre enthaltene Luftsäule durch starke Erhitzung in der Gegend der Knotenfläche in stehende Schwingungen versetzt werden kann, zum Nachweise des Schwingungs-Gesetzes sind sie aber wegen der Unregelmäfsigkeit ihrer Gestalt nicht brauchbar. Defshalb hatte ich mich auch bei der früheren Untersuchung zur Ermittelung des Schwingungsgesetzes nur solcher tönender Kugeln bedient, die mit einer cylindrischen Röhre versehen waren, und es war daher schon defshalb nothwendig, solche Apparate mit zwei cylindrischen Röhren zu Stande zu bringen, damit ich die mit den alten Apparaten gefundenen Resultate auf die neuconstruirten anwenden konnte. Glücklicher Weise gelang es mir schliefslich, cylindrische Glasröhren in ihrer Mitte so weit zu Kugeln auszu blasen, dafs die Apparate in Folge der Erhitzung der Kugel tönten. Da ferner zu erwarten war, dafs auch Apparate aus anderem Material z. B. aus Porcellan oder Metall zu dem Versuche geeignet seyn würden, sobald sie die richtigen Dimensionen haben, liefs ich nach dem Muster eines gut tönenden gläsernen Apparats ähnliche Apparate aus Eisenblech anfertigen, welche sich für diese Erscheinung interessiren möchten, zur Anfertigung solcher hartgelötheten Apparate aus Eisenblech unsern Mechanikus Hrn. Rauch in Neisse bestens empfehlen, da derselbe schon einige Erfahrung besitzt und das Instrument um so besser und billiger herstellen wird, je mehr Bestellungen an ihn gelangen. Diese metallenen Apparate haben vor den gläsernen sogar manche Vorzüge, denn man braucht wegen des festen Materials nicht vorsichtig mit ihnen umzugehen und hat bei

Digitized by Google

Anwendung von grofser Hitze nicht die Veränderung der Kugel durch Zusammenschmelzen zu fürchten.

Bezüglich der Haltung dieser offenen Apparate während der Versuchs, mögen sie aus Glas oder Eisen bestehen, habe ich zu bemerken, dafs sie nur tönen, wenn die cylinderischen Röhren horizontal gehalten werden. Wenn der Apparat in dieser Lage durch Erhitzen der Kugel zum Tönen gebracht ist, so hört der Ton sogar sofort auf, wenn man das Rohr senkrecht hält, und tritt dann in der Regel wieder von selbst ein, wenn man die Röhre in die horizontale Lage zurückbringt. Der Grund dieser im ersten Augenblicke auffallenden Erscheinung ist ohne Zweifel folgender. In der senkrecht gehaltenen offenen Röhre entsteht in Folge der Erwärmung der Kugel ein aufwärtsgehender Luftzug, welcher die heifse Luft aus der Kugel in die obere Röhre führt und durch die untere Röhre kalte Luft zutreten läfst, so dafs die zur Erzeugung des Tons erforderlichen Temperatur-Differenz der Luft in der Kugel und den Röhren nicht zu Stande kommen kann und der Apparat nicht anspricht. Hat man den Apparat in der horizontalen Lage schon zum Tönen gebracht und hält ihn dann vertikal, so hebt der sofort entstehende Luftzug die Bedingungen für die Fortdauer des Tons auf, dagegen kommen dieselben, wenn nur die Kugel noch heifs genug ist, bald wieder zur Geltung, sobald der Luftzug durch die Wiederherstellung der horizontalen Lage beseitigt wird. In den alten, nur aus einer Kugel und einer Röhre bestehenden Apparaten kann ein solcher Luftzug nicht entstehen, daher dieselben auch bei jeder beliebigen Haltung tönen.

2. *Ueber die Schwingungsweise der Luft in den offenen Apparaten.* Wenn ein Körper in zwei durch eine Knotenfläche getrennten Theilen schwingen soll, so müssen dieselben mit gleicher Geschwindigkeit oscilliren. Es mufs also die in den betrachteten offenen Apparaten enthaltene Luftsäule sich so eintheilen, dafs die zu beiden Seiten der Knotenfläche in der Kugel vorhandenen Luftvolumina mit der Luft in je einer der beiden Röhren in der Secunde gleich

Digitized by Google

viel Schwingungen machen. Sind die beiden an der Kugel sitzenden Röhren genau von gleichem Querschnitt und von gleicher Länge, so halbirt die Knotenfläche das Luftvolumen in der Kugel und die gleichzeitigen Schwingungen der halbkugligen Luftvolumina erzeugen mit den ihnen anliegenden Luftsäulen in den Röhren denselben Ton, den eine mit einer einzigen eben solchen Röhre versehene Kugel von gleichem Inhalt mit einer der Halbkugeln erzeugen würde. Man kann also die für die Schwingungszahl der früher untersuchten Töne der alten Apparate geltende Formel I auch benutzen, um die Schwingungszahl der von den beiderseits offenen Apparaten erzeugten Töne zu berechnen. Man braucht in dieser Formel statt V nur $\frac{V}{2}$ zu setzen, um die für die neuen Apparate geltende Formel

$$n = C\sqrt{\frac{2S}{VL}} \qquad \text{II.}$$

zu erhalten. V ist in derselben das Volumen der ganzen Kugel und L und S sind die Länge und der Querschnitt von jeder der beiden Röhren. Die Constante C wird von dem früher bestimmten und angewendeten Zahlwerthe 52200 wenig verschieden, aber doch etwas gröfser seyn, weil die kubische Erweiterung der gedeckten flaschenförmigen Pfeife eine bedeutende Gestaltsveränderung erfahren hat, indem jetzt der mit der Luftsäule in der Röhre schwingende Körper eine Halbkugel ist, während die Constante C in der alten Formel sich auf Kugeln bezieht.

Obwohl es am einfachsten und zweckmäfsigsten ist, die Apparate so einzurichten, dafs die beiden Röhren congruent sind, so ist diefs für das Gelingen des Versuchs doch nicht Bedingung, denn der Apparat tönt bei der Erhitzung der Kugel, auch wenn die Röhren ungleich sind, nur darf diese Ungleichheit nicht zu weit gehen. In diesem Falle theilt die Knotenfläche den Luftkörper in der Kugel in zwei ungleiche Theile, von welchen der gröfsere auf der Seite der kürzeren oder weiteren Röhre liegt. Aus der Bedingung, dafs die beiden nach entgegengesetzter Richtung schwingen-

Digitized by Google

den Theile der Luftsäule in der Secunde gleich viele Schwingungen vollenden müssen, ergiebt sich für die Schwingungszahl des Tones eines solchen Apparats die Formel

$$n = C\sqrt{\frac{SL' + S'L}{VLL'}} \qquad \text{III},$$

wo L und S die Länge und den Querschnitt der einen Röhre, L' und S' die Länge und den Querschnitt der andern Röhre und V das Volumen der Kugel bedeuten. Ist nur die Länge oder der Querschnitt der Röhre verschieden, so hat man nur $S = S'$ oder $L = L'$ zu setzen, um die Formeln

$$n = C\sqrt{\frac{S(L+L')}{VLL'}} \text{ und } n = C\sqrt{\frac{S+S'}{VL}} \qquad \text{IV}$$

zu finden, welche die Schwingungszahl für diese Fälle ausdrücken.

Wenn man eine Kugel mit drei oder mehr Röhren anfertigt und die richtigen Dimensionen trifft, so gelingt es auch diesen Apparat zum Tönen zu bringen. Es leuchtet ein, dafs der Luftkörper in der Kugel sich hierbei durch Knotenflächen in ebensoviel Theile theilen mufs, als Röhren vorhanden sind, und dafs alle diese Theilkörper mit den Luftsäulen der in sie mündenden Röhre genau dieselbe Zahl von Schwingungen in der Secunde vollenden müssen. Aus diesem Principe der isochronen Schwingungen der Theile ergiebt sich die nothwendige Anzahl von Gleichungen, um die Volumina der Theile des Luftkörpers in der Kugel und die Schwingungszahl des Tons zu berechnen, welchen der Apparat erzeugt. Sind vier Röhren an der Kugel angebracht, deren Querschnitt mit S, S', S'' und S''' und deren Länge mit L, L', L'' und L''' bezeichnet wird, so ist die Schwingungszahl

$$n = C\sqrt{\frac{\frac{S}{L} + \frac{S'}{L'} + \frac{S''}{L''} + \frac{S'''}{L'''}}{V}} \qquad \text{V}.$$

Wenn nur drei Röhren vorhanden sind, so braucht man nur $S''' = 0$ zu setzen, um den für diesen Fall passenden

Digitized by Google

Ausdruck zu erhalten. Sind die drei oder vier Röhren congruent, so ist die Schwingungszahl des Tons

$$n = C \sqrt[3]{\frac{3S}{VL}} \text{ oder } n = C \sqrt{\frac{4S}{VL}} \qquad \text{VI.}$$

3. *Nachweis der Richtigkeit der Formeln durch Versuche.* Um die vorgetragene Ansicht über die Schwingungen der Luft in den an beiden Seiten offenen durch Wärme tönenden Apparaten zu prüfen, habe ich die Dimensionen derselben möglichst genau bestimmt und aus denselben mit Anwendung des für die Constante C bei meiner früheren Untersuchung ermittelten Werths 52200 die Schwingungszahlen nach den passenden Formeln berechnet und mit den Schwingungszahlen der beobachteten Töne verglichen. Die gläsernen Apparate wurden, nachdem das eine Ende verstopft worden war, mit Quecksilber gefüllt und zwar zuerst nur die eine Röhre, dann auch die Kugel und zuletzt der ganze innere Raum, so dafs in Folge der genauen Gewichtsbestimmung des die einzelnen Theile füllenden Quecksilbers das Volumen der Kugel und der Querschnitt der Röhren berechnet werden konnte. Die Länge der Röhren wurde mit einem Stangenzirkel gemessen, wobei jedoch insofern eine gewisse Unsicherheit stattfand, als die Röhren von der Kugel nicht scharf abgesetzt waren.

In Beziehung auf die Beobachtung der von den erwärmten Apparaten erzeugten Töne und den Ausdruck derselben durch Zahlen habe ich Folgendes zu bemerken. Da ich nicht die Einrichtungen habe, um die absoluten Schwingungszahlen der beobachteten Töne direct mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, so begnügte ich mich, mit Hülfe eines einfachen Monochords oder auch einer Violine den musikalischen Ton zu ermitteln, welcher dem zu beobachtenden Tone am nächsten lag, und benutzte die demselben zukommende Schwingungszahl zur Vergleichung mit dem Resultate der Rechnung. Ich habe für die Schwingungszahlen jedoch nicht die Scheibler'sche Stimmung zu Grunde gelegt, nach welcher das eingestrichene a oder a' in der Secunde 400 Schwingungen macht, sondern bin bei

Digitized by Google

der alten Stimmung und Auffassungsweise geblieben, nach welcher die Schwingungszahlen sämmtlicher Töne sich aus dem Verhältnisse 1 : 2 ergeben und die minutiöse Zeiteintheilung bei der Tonempfindung auf die Bewegung des Secundenpendels zurückgeführt wird. Zählt man nämlich die tieferen Octaven, welche das Ohr nicht mehr erfafst, mit und fängt mit der Betrachtung eines Körpers an, welcher in der Secunde eine Schwingung vollendet, so beginnt die zweite Octave mit zwei Schwingungen, und die Schwingungsverhältnisse oder Töne dieser ersten Octave würde man durch die Bewegung von Pendeln sichtbar darstellen können, welche so oft schwingen, als die Schwingungsverhältnisse angeben. Die Zahlen, welche dieselben ausdrücken, bilden eine stetige geometrische Proportion, welche man findet, wenn man zwischen 1 und 2 elf Glieder interpolirt. Die Schwingungszahlen in den folgenden Octaven ergeben sich dann, wenn man die geometrische Progression, welche mit 1 anfängt und den Namen $\sqrt[12]{2}$ hat, fortsetzt oder die einzelnen Schwingungsverhältnisse der ersten Octave wiederholt mit 2 multiplicirt. Man kann daher die Schwingungszahl jedes beliebigen Tons nach der gleichschwebenden Temperatur bequem als Potenz von 2 ausdrücken. Da man die Progression aber mit jedem beliebigen Gliede anfangen kann, so wird man zweckmäfsiger Weise von dem Grundtone der sogenannten kleinen oder ungestrichenen Octave ausgeben und die folgenden Octaven mit den positiven, die vorhergehenden Octaven mit negativen Indices oder Exponenten ersehen. Bezeichnet $\pm p$ die Zahl der Striche der Octave, in welche der Ton, dessen Schwingungszahl nach der gleichschwebenden Temperatur auszudrücken ist, gehört, und giebt q an, der wievielte Ton in dieser Octave gemeint wird, so dafs also für c der Werth von $q = 1$, für cis $q = 2$, für d $q = 3$ etc. ist, so ist die Schwingungszahl desselben

$$n = \sqrt[12]{2}^{\pm 12p + q + 83}$$

Für die Töne in der kleinen Octave ist p natürlich $= 0$.

Digitized by Google

Soll z. B. die Schwingungszahl für h^3, der 12. Ton in der dreigestrichenen Octave, berechnet werden, so ist $p = 3$ und $q = 12$ und es ergiebt sich $n = \sqrt[12]{2^{131}} = 1933{,}05$. Für es^{-2} oder das Contra-Es ist $p = -2$ und $q = 4$, und die Formel giebt $n = \sqrt[12]{2^{68}} = 38{,}05$. Das eingestrichene a', für welches $p = 1$ und $q = 10$ ist, hat die Schwingungszahl $n = \sqrt[12]{2^{105}} = 430{,}54$. Weshalb die Schwingungszahl dieses Tons gerade ganzzahlig und zwar 440 seyn sollte, ist nicht einzusehen, zumal die Stimmung der Orchester damit auch nicht übereinstimmt. Die in Frankreich eingeführte amtliche Stimmung, nach welcher dieser Ton (a') 437,5 oder 435 ganze Schwingungen in der Secunde machen soll [1]), ist von derjenigen nur sehr wenig verschieden, welche der alten Ansdrucksweise der Töne durch Zahlen entspricht, und die französischen Akademiker hätten dem Normal-A nur 7 resp. 4,5 Schwingungen weniger geben dürfen, um es auf die Schwingungszahl 430,5 einzurichten und dadurch eine naturgemäfse Ableitung des ganzen Reichs der musikalischen Töne von den Schwingungen des Secundenpendels zu erlangen.

Ich bemerke noch, dafs es jedenfalls zweckmäfsiger ist, die tieferen Octaven vor der kleinen Octave mit negativen Exponenten zu bezeichnen, als dazu die grofsen Buchstaben anzuwenden und denselben für die 16füfsige und 32füfsige Octave wieder Striche oder Exponenten beizufügen. Defshalb ist in den nachfolgend mitgetheilten Versuchen und Tabellen die früher von mir geschlagene Bezeichnungsweise der Töne beibehalten.

Die Zahl der Versuche, welche ich anführe, ist nicht grofs; ich halte es hier aber für zweckmäfsiger, wenige genaue Versuche etwas ausführlicher zu beschreiben, als eine gröfsere Menge derselben in einer Tabelle anzuhäufen, zumal da die Anfertigung der Apparate und die Bestimmung ihrer Dimensionen sehr zeitraubend ist.

1) Nach den Angaben von Helmholtz (Lehre von den Tonempfindungen S. 29) und Wüllner (Lehrbuch der Physik Bd. I, S. 516).

Digitized by Google

1. Versuch.

Der aus grünem ziemlich schwer schmelzbarem Glase angefertigte Apparat ist im Ganzen fast 13 Centimeter lang; die in der Mitte der Röhre ausgeblasene Erweiterung ist keine Kugel, sondern ein Umdrehungs-Ellipsoïd von 13 Millimeter Axe und im Aequator von 11 Millim. Durchmesser, äufserlich gemessen. Die Röhre war fast cylindrisch, indem aus dem Gewicht des Quecksilbers, welches die Röhren auf beiden Seiten der Kugel ausgefüllt hatte, der mittlere Durchmesser der einen Röhre gleich 1,3899 Mllm., der andern gleich 1,3889 Mllm. berechnet wurde. Das aus dem Gewicht des Quecksilbers, welches die Kugel füllte, berechnete Volumen der Kugel betrug 675,35 Kubik-Millimeter. Die Länge der beiden Röhren war 57 Mllm., und der mittlere Querschnitt der einen 1,5150, der andern 1,5172 Quadrat-Millimeter. Sieht man von dieser kleinen Verschiedenheit der Querschnitte ab, so sind beide Röhren völlig gleich, und die Formel II ist zu der Berechnung der Schwingungszahl anzuwenden. Führt man nach derselben die Rechnung mit den Werthen $C = 52200$, $S = 1{,}516$, $V = 675{,}35$ und $L = 57$ aus, so ergiebt sich $n = 463{,}27$. Der Apparat gab bei starker Erhitzung der Kugel den Ton h^1 laut an, dessen Schwingungszahl 483,3 ist. Der Ton, welcher der berechneten Schwingungszahl entspricht, ist also etwas tiefer als der beobachtete, aber um weniger als eine kleine Secunde.

2. Versuch.

Der Apparat ist aus einer ziemlich cylindrischen Glasröhre von weifsem leicht schmelzbarem Glase angefertigt. Aus dem Gewichte des die einzelnen Theile füllenden Quecksilbers ergab sich, dafs die ziemlich unregelmäfsige Erweiterung 2411,1 Cub.-Mllm. Raum enthält und der Querschnitt der einen Röhre 4,0381, der Querschnitt der andern 4,0609 Quadrat-Mllm. grofs ist. Die Länge der einen Röhre beträgt 80, die der andern 81,6 Mllm. Da die Kugel keine starke Hitze aushielt, ohne zusammen zu schmelzen, so wurde

Digitized by Google

die Röhre inwendig befeuchtet und liefs alsdann einen lauten Ton hören, welcher etwas höher als fis^1 war.

Da die beiden Querschnitte sehr wenig verschieden sind, so habe ich beide gleich 4,07 angenommen und die Berechnung nach der oben angegebenen für diesen Fall passenden Formel ausgeführt. Das Resultat war $n = 337{,}4$. Berücksichtigt man auch die kleine Verschiedenheit der Querschnitte und wendet die Formel III zur Berechnung der Schwingungszahl an, so ergiebt sich $n = 337{,}5$. Da die Schwingungszahl des beobachteten Tons fis^1 362,0 ist, so beträgt hier die Differenz zwischen dem Resultate der Beobachtung und der Rechnung etwas mehr als eine kleine Secunde, um welche der der berechneten Schwingungszahl entsprechende Ton zu tief seyn würde.

3. Versuch.

Bei der Bestimmung der Dimensionen des bei diesem Versuche angewendeten Apparats fand sich, dafs die bei seiner Anfertigung verwendete Röhre aus leicht schmelzbarem Glase konisch war. Defshalb ergaben sich für die beiden Röhren, deren Länge beim Abschneiden auch ungleich gerathen war, ziemlich verschiedene mittlere Querschnitte. Die Länge der einen Röhre war $L = 165$ Mllm., ihr mittlerer Querschnit $S = 9{,}0455$ Quadrat-Mllm., die Länge der andern Röhre $L' = 169$ Mllm. und ihr mittlerer Querschnitt $S' = 7{,}6662$ Quadrat-Mllm. Das Volumen der Kugel war $V = 3628{,}4$ Cub.-Mllm. Die Berechnung der Schwingungszahl wurde nach der Formel III ausgeführt und gab den Werth $n = 274$. Der Ton, welcher durch die mäfsige Erhitzung der Kugel bei innerer Befeuchtung des Apparats erzeugt wurde, war laut und anhaltend und etwas höher als c^1. Der Ton, welcher der berechneten Schwingungszahl entspricht, ist cis^1. Bei diesem Versuche ist also die berechnete Schwingungszahl etwas gröfser als die des beobachteten Tones, die Differenz beträgt aber kaum eine kleine Secunde.

Digitized by Google

4. Versuch.

Der angewendete Apparat war aus ungefähr 1 Mllm. starkem Eisenblech construirt. Da er hartgelöthet war, konnte er eine starke Hitze aushalten und gewährte hierbei den Vortheil, dafs seine Kugel dabei ihr Volumen nicht änderte, wie es bei gläsernen Apparaten leicht vorkommt. Dagegen war bei ihm der Nachtheil vorhanden, dafs der Querschnitt der Röhren und der innere Raum der Kugel nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt werden konnte wie bei den gläsernen Apparaten. Der Durchmesser der ziemlich richtig gearbeiteten Kugel ist, von Aufsen gemessen, 25 Mllm., der innere Durchmesser ergiebt sich also, wenn man ein Millimeter Metallstärke abrechnet, gleich 23 Mllm., woraus das Volumen der Kugel $V = 6370{,}6$ Cub.-Mllm. berechnet wird. Der Durchmesser der beiden cylindrischen Röhren ist im Lichten 3,4 Mllm., ihr Querschnitt $S = 9{,}08$ Quadrat-Mllm., die Länge der Röhren $L = 191$ Mllm. Die mit diesen Werthen nach der Formel II ausgeführte Rechnung lieferte für die Schwingungszahl den Werth $n = 201{,}6$, welcher dem gis aus der kleinen Octave oder gis^0 entspricht, während der beobachtete Ton, welcher laut und anhaltend durch die Erhitzung der Kugel erhalten wird, wenig höher als g^0 ist.

Ich habe die Vermuthung, dafs die Kugel des Apparats durch die Bearbeitung von ihrer Metallstärke verloren hat, und daher der innere Raum derselben etwas gröfser ist, als bei der Berechnung vorausgesetzt wurde. Wollte man annehmen, dafs die Metallstärke der Kugel nur ein halbes Millimeter beträgt, so würde sich bei der Berechnung des Volumen $V = 7238{,}2$ und der Schwingungszahl $n = 189{,}2$ ergeben, welche einem zwischen fis^0 und g^0 liegenden Ton angehört.

5. Versuch.

Es bleibt noch übrig, das oben über das Tönen von Apparaten, bei welchen die Kugel mit mehr als zwei Röhren versehen ist, Auseinandergesetzte durch die Erfahrung

Digitized by Google

zu bestätigen. Zu diesem Zwecke liefs ich aus etwa 1 Mllm. starkem Eisenblech einen besonderen Apparat anfertigen. Derselbe besteht aus einem geraden allseitig geschlossenen Hohlcylinder, dessen Axe ebenso wie der Durchmesser der beiden Grundflächen im Lichten genau 32 Mllm. enthält. In der Mitte der cylindrischen Wand sind vier kurze Röhren von 7 Mllm. Weite und 10 Mllm. Länge so eingelöthet, dafs sie einen gleichen Abstand von 90° von einander haben. In diese vier Hälse, welche nach aufsen konisch sind, lassen sich vier eiserne Röhren von 187 bis 188 Mllm. Länge und 3,3 bis 3,4 Mllm. lichter Weite luftdicht einsetzen. Um dieſs sicher zu bewerkstelligen, sind die einzusetzenden Enden der Röhren in massive eiserne Kegel eingelöthet, welche in die Hälse gut eingeschliffen sind und vierkantig gefeilte Ränder haben, damit man mit Hülfe einer Zange die Röhren leicht und sicher in Hälse einsetzen und wieder herausnehmen kann. In Folge dieser Einrichtung kann man Röhren von verschiedener Weite und Länge anwenden und den Apparat auch zu Versuchen mit zwei oder drei Röhren und mit einer Röhre gebrauchen. Die übrigen Löcher an dem Cylinder werden dann mit eingeschliffenen metallnen Kegeln verstopft.

Da der Apparat sorgfältig gearbeitet ist, so läfst sich das Volumen des Hohlcylinders mit ziemlicher Genauigkeit berechnen. Es fand sich $V = 25735{,}9$ Cub.-Mllm. Von der kleinen Verschiedenheit der Röhren glaubte ich absehen zu können und nahm die Röhrenlänge $L = 187{,}5$ und ihren Durchmesser $d = 3{,}36$ an, um die Anwendung der complicirten Formel V zu vermeiden. Die Berechnung der Schwingungszahl nach den Formeln I, II und VI lieferte den Werth $n = 70{,}8$ für den Fall, dafs nur eine Röhre in den Hohlcylinder eingesetzt ist und drei Löcher verstopft sind, dagegen ergab sich $n = 100{,}5$, $n = 122{,}6$ oder $n = 141{,}5$, wenn die Fälle in Rechnung gezogen wurden, wo zwei, drei oder alle Röhren eingesetzt sind. Hiernach war zu erwarten, dafs durch die Erwärmung des Hohlcylinders die Töne

Digitized by Google

d^{-1}, gis^{-1}, h^{-1} und dis^{0} ansprechen würden, wenn der Apparat mit 1 bis 4 Röhren versehen wäre.

Bei der Ausführung des Versuchs zeigte sich zunächst, dafs der Apparat, auch wenn er inwendig befeuchtet war, bei starker Erhitzung des Hohlcylinders nicht tönte, denn nur ab und zu glückte es, eine Tendenz zum Ansprechen wahrzunehmen. Da ich vermuthete, dafs die Röhren zu kurz wären, so setzte ich an dieselben mit passenden durchbohrten Korken Pappröhren von ungefähr 150 Mllm. Länge und 12 Mllm. Weite, und erzielte dadurch das sichere, anhaltende und deutliche Ansprechen der Töne. Solche angesetzte weitere Röhren befördern nämlich das Ansprechen, ohne sonst einen bedeutenden Einfluſs auf den Ton, der nur wenig tiefer wird, auszuüben. Wenn der Versuch gut im Gange war, so konnte ich in der Regel eine oder zwei von den Pappröhren, ja wohl auch alle Pappröhren successive abnehmen, ohne dafs der Ton aufhörte. Der Ton wurde hierbei schwächer und etwas höher. Wenn der Apparat mit vier Röhren versehen war, erzeugte er einen so lauten Ton, dafs man denselben über das ganze Zimmer deutlich hören konnte; dagegen war der tiefere Ton, welcher entstand, wenn eine Röhre herausgenommen und dafür ein Metallstöpsel eingesetzt wurde, jedesmal schwächer, und der tiefste Ton, der mit einer Röhre erhalten wurde, war schon so schwach, dafs man das Ohr in die Nähe halten mufste, um ihn noch deutlich zu vernehmen. Er konnte übrigens durch die Resonanz bedeutend verstärkt werden, wenn man die Röhre in den Hals einer grofsen Flasche hielt, welche auf denselben Ton gestimmt war. Ich bemerke noch, dafs der Apparat mit zwei eingesetzten Röhren in gleicher Weise tönte, wenn dieselben einander diametral gegenüber standen oder in zwei benachbarte Löcher eingesetzt waren, also mit einander einen rechten Winkel bildeten.

Der Erfolg des Versuchs stimmte auch in Beziehung auf die Höhe der beobachteten Töne mit meinen Erwartungen überein, denn der Apparat erzeugte mit einer Röhre den

Digitized by Google

Ton dis^{-1}, mit zwei Röhren a^{-1}, mit drei Röhren c^0 und mit allen vier Röhren d^0.

Ich bemerke noch, dafs ich eine noch bessere Uebereinstimmung der berechneten Schwingungszahlen mit den beobachteten Tönen hätte erhalten können, wenn ich den Werth der Constanten C aus den neuen Versuchen bestimmt und bei der Rechnung benutzt hätte. Die Anwendung des alten Werths $C = 52200$, welchen ich vor beinahe 20 Jahren für die alten aus einer Kugel und einer Röhre bestehenden Apparate bestimmt habe, sollte aber den Zusammenhang der früheren Untersuchung mit der jetzigen noch mehr ans Licht stellen und überdiefs nachweisen, dafs die früher von mir gemachte Bemerkung, dafs erhebliche Gestaltsveränderungen kubischer Luftmassen keine grofse Veränderung in ihrer Schwingungsgeschwindigkeit herbeiführen, ihre Gültigkeit noch nicht verloren hat.

4. *Ueber Pfeifen mit kubischer Erweiterung.* Obgleich die in dem Vorangehenden besprochene Tonerzeugung durch Wärme an und für sich von einigem Interesse zu seyn scheint, so dürfte doch die Anwendung der bei ihrer Untersuchung ermittelten Schwingungsgesetze auf die Schwingungen der Luft in den Pfeifen eine gröfsere Bedeutung gewinnen. Es ist schwieriger, eine offene Röhre anzublasen als eine an dem einen Ende geschlossene, und wenn es bei der frühern Untersuchung nur in einzelnen Fällen glückte, die alten mit einer Röhre versehenen Apparate anzublasen, so ist es mir bei den neueren Apparaten überhaupt nicht gelungen, die langen und verhältnifsmäfsig engen Röhren mit dem Munde so anzublasen, dafs die Luft bis in die Kugel erschüttert und in Schwingungen versetzt wurde und der tiefste Ton der Luftsäule entstand. Ich habe übrigens auf das Gelingen des Versuchs nicht grofses Gewicht gelegt, da es doch aufser allem Zweifel ist, dafs die Luft beim Anblasen der Apparate ebenso schwingen mufs, wie bei der Erregung der Schwingungen durch die Wärme. Die Formeln II bis VI können, wenn diese Annahme richtig ist, also auch zu der Berechnung der Schwingungszahlen der

Digitized by Google

Töne angewendet werden, welche durch das Anblasen von offenen Röhren entstehen, die in ihrer Mitte eine bauchförmige oder kubische Erweiterung haben. Die Anwendbarkeit dieser Formeln ist jedoch durch die Bedingung beschränkt, dafs die Weite der Röhren im Vergleich zu ihrer Länge klein ist, und dafs das Luftvolumen der kubischen Erweiterung die Luftsäulen in den Röhren bedeutend überwiegt. Diese Bedingungen sind bei den Apparaten, welche durch Wärme tönen, immer erfüllt, weshalb die Formeln auf diese Apparate immer anwendbar sind. Dagegen sind die Formeln zu der Berechnung der Schwingungszahlen von Pfeifen mit kubischer Erweiterung gerade dann unbrauchbar, wenn der Ton der Apparate durch Anblasen am leichtesten und sichersten erzeugt wird, d. h. wenn die an dem kubischen Theile der Pfeife angebrachten Röhren kurz und von verhältnifsmäfsiger Weite sind. Die Formeln sind also bei ihrer Anwendung derselben Beschränkung unterworfen wie die ursprüngliche Formel

$$n = C\sqrt{\frac{S}{VL}},$$

von welcher sie abgeleitet sind.

Bei meinen Bemühungen, zunächst die allgemein gültige, von dieser Beschränkung freie Formel für flaschenförmige Pfeifen zu finden, ist für mich die Ueberzeugung leitend gewesen, dafs sowohl die eben erwähnte für die durch Erwärmung tönenden Apparate gültige Formel als auch die ihr ähnliche Formel

$$n = C \cdot \frac{\sqrt[4]{S}}{\sqrt{V}},$$

welche ich in meiner Abhandlung: »Ueber den Brumm-Kreisel und das Schwingungsgesetz der Luft in kubischen Pfeifen«[1]) für die Schwingungszahl des Tons kubischer Pfeifen aufgestellt habe, richtig sey und das Naturgesetz innerhalb ihrer Gränzen ausdrücke. Diese Ueberzeugung, welche auf der Uebereinstimmung der beiden Formeln mit der Beobachtung beruhte, wurde durch die Berücksichtigung

1) Pogg. Ann. Bd. 81, S. 235 und 247.

Digitized by Google

und Anerkennung bestärkt, welche meine Formel für die kubischen Pfeifen in der mathematischen Untersuchung des Hrn. H. Helmholtz: »Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden« [1]) gefunden hat. Ich war daher der Hoffnung, dafs es eine Formel geben müsse, welche die Einheit meiner beiden Formeln bildete und aus welcher sich dieselben ergeben müfsten, wenn entweder der Querschnitt oder die Länge der Röhre im Vergleich zu den übrigen Dimensionen des Apparats verschwindend klein angenommen würde. Diese Formel für die Schwingungszahl des Tons einer solchen gedeckten Pfeife mit kubischer Erweiterung an dem geschlossenen Ende hat sich schliefslich in folgender Gestalt ergeben:

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{S}{(Vc + LS)(L + \sqrt{S})}} \qquad \text{VII.}$$

In derselben bezeichnet a die Geschwindigkeit des Schalls in freier Luft, S den Querschnitt, L die Länge der cylindrischen oder prismatischen Röhre und V das Volumen der Kugel oder der andersgestalteten kubischen Erweiterung, womit die Röhre auf der einen Seite geschlossen ist. Die Constante c bezieht sich auf die Aenderung der Schallgeschwindigkeit der Luft in abgeschlossenen Räumen, aus welchen die Schallwellen nur einen beschränkten Ausweg haben.

Ich bemerke, dafs ich die Formel VII, welche allen an sie nur zu stellenden Ansprüchen genügt, nicht für eine blofse empirische zur Interpolation brauchbare Formel halte, sondern überzeugt bin, dafs sie den theoretischen Ausdruck des Naturgesetzes bildet. Bei dem Eifer, mit welchem jetzt das Gebiet der mathematischen Physik bearbeitet wird, läfst sich erwarten, dafs es nunmehr auch bald gelingen werde, die Gesetze, welche ich auf experimentellem Wege gefunden habe, durch die Analysis nachzuweisen.

Man kann aus dieser Formel durch specielle Annahmen mehrere andere Formeln ableiten, welche die Schwingungs-

1) A. L. Crelle's Journal für reine und angewandte Mathematik, Fortsetzung von C. W. Borchardt Bd. 57, Heft 1.

Digitized by Google

zahlen von verschieden gestalteten Pfeifen ausdrücken. Nimmt man an, dafs die mit der kubischen Erweiterung der Pfeife verbundene cylindrische oder prismatische Röhre sehr eng, also S sehr klein ist, so kann man in der Formel VII SL gegen Vc und $\sqrt{S}$ gegen L verschwinden lassen, und erhält dadurch für die Schwingungszahl den Ausdruck

$$n = \frac{a}{4\sqrt{c}} \sqrt{\frac{S}{VL}} \qquad \text{VIII.}$$

welcher mit der Formel I übereinstimmt und zugleich für die in derselben enthaltene Constante den Ausdruck $\frac{a}{4\sqrt{c}}$ liefert, aus welchem sich c bestimmen läfst.

Macht man die Annahme, dafs $L = 0$ ist, so geht die Formel über in

$$n = \frac{a}{4\sqrt{c}} \cdot \frac{\sqrt{S}}{\sqrt{V}} \qquad \text{IX.}$$

und drückt die Schwingungszahl des Tons einer kubischen Pfeife aus, deren Aufschnittsöffnung S und deren innerer Raum V ist. Die Formel stimmt mit dem Ausdruck, den ich in der schon erwähnten Abhandlung: »Ueber den Brummkreisel und das Schwingungsgesetz der Luft in kubischen Pfeifen« für die Schwingungszahl dieser Pfeifen gefunden habe, vollkommen überein und der Werth der Constanten C ist ebenfalls $\frac{a}{4\sqrt{c}}$.

Der Werth der Constanten c kann also auch aus mit kubischen Pfeifen angestellten Versuchen bestimmt werden was jedenfalls vorzuziehen ist, weil dabei der Einflufs der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Schalls berücksichtigt werden kann.

Wenn man die kubische Erweiterung, womit die Röhre geschlossen ist, zusammenschwinden läfst, so wird der Apparat zu einer gedeckten Pfeife. Nimmt man also in Formel VII $V = 0$ an, so findet man den bisher noch unbekannten Ausdruck für die Schwingungszahl des Tons einer an einem Ende geschlossenen cylindrischen oder prismatischen Röhre:

Digitized by Google

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{1}{L(L+\sqrt{S})}}, \qquad \text{X.}$$

welcher von den Constanten c unabhängig ist.

Aus dieser Formel läfst sich sehr leicht die Formel für die Schwingungszahl des Tons einer an beiden Enden offenen Röhre ableiten, da in derselben die beiden Theile der Luftsäule von der in der Mitte gebildeten Knotenfläche aus mit derselben Geschwindigkeit schwingen, wie in einer gedeckten Röhre von der halben Länge. Wenn L die Länge und S der Querschnitt der offenen Röhre ist, so ergiebt sich für die Schwingungszahl ihres Tons

$$n = \frac{a}{2}\sqrt{\frac{1}{L(L+2\sqrt{S})}} \qquad \text{XI.}$$

Auch für die Schwingungszahl eines Apparats, welcher aus einer mit zwei Röhren versehenen kubischen Pfeife besteht, läfst sich der Ausdruck ohne Schwierigkeit finden, wenn man die Volumina berechnet, in welche der in der kubischen Erweiterung enthaltene Luftkörper durch die Knotenfläche getheilt werden mufs, damit dieselben mit den in den Röhren enthaltenen Luftsäulen dieselbe Anzahl von Schwingungen in der Secunde machen können. Nach diesem Principe ergiebt sich für die Schwingungszahl des Tons einer solchen offenen Pfeife die Formel

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{(L+\sqrt{S})S' + (L'+\sqrt{S'})S}{(Vc + SL + S'L')(L+\sqrt{S})(L'+\sqrt{S'})}} \qquad \text{XII.}$$

in welcher V das Volumen der kubischen Erweiterung, S und L den Querschnitt und die Länge der einen, S' und L' den Querschnitt und die Länge der andern Röhre bedeuten und c die oben erwähnte Constante ist. Wenn die beiden Röhren congruent sind, also $S = S'$ und $L = L'$ ist, so ergiebt sich die einfachere Formel

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{2S}{(Vc + 2SL)(L+\sqrt{S})}} \qquad \text{XIII.}$$

Läfst man die beiden Röhren wegfallen, so verwandelt sich der Apparat in eine mit zwei Oeffnungen versehene kubische Pfeife und die Formel XII giebt in Folge der An-

Digitized by Google

nahme $L = 0$ und $L' = 0$ für die Schwingungszahl den Ausdruck

$$n = \frac{a}{4\sqrt{c}} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{S} + \sqrt{S'}}{V}} \qquad \text{XIV.}$$

welcher die Gestalt

$$n = \frac{a}{4\sqrt{c}} \cdot \frac{2\sqrt{S}}{V} \qquad \text{XV.}$$

annimmt, wenn die beiden Oeffnungen in der kubischen Pfeife gleich sind. Diese Ausdrücke stimmen mit den Formeln, welche ich in §. 12 der Abhandlung über den Brummkreisel und die kubischen Pfeifen angegeben habe, im Wesentlichen überein.

Nachdem ich, um die Bedeutung der Formel VII hervorzuheben, die daraus abzuleitenden Formeln vorgeführt habe, ist nothwendig, die Richtigkeit derselben durch die Vergleichung mit guten Beobachtungen nachzuweisen.

(Schlufs im nächsten Heft.)

III. *Ueber chromsaure Salze; von C. Freese.*

Wenn auch die hervorstechenden Eigenschaften der chromsauren Salze wohl Ursache sind, dafs man schon bald nach ihrem Bekanntwerden sich eingehender mit den Chromaten beschäftigte, so ist bis jetzt doch nur die Untersuchung der für die Praxis wichtigsten chromsauren Salze, also vorzugsweise die der Alkalien und des Bleies zu einem befriedigenden Abschlufs gekommen. Hinsichtlich der übrigen Chromate bietet die Literatur manche zweifelhafte Angabe, manche Lücke dar, weshalb die folgenden Untersuchungen auf Anregung des Hrn. Prof. Rammelsberg von mir ausgeführt wurden.

Digitized by Google

Silbersalze.

Normales chromsaures Silber.

Der braunrothe Niederschlag, den eine Lösung von $K^2 Cr O^4$ mit einer solchen von $Ag NO^3$ bildet, zeigt ein sehr verschiedenes Aussehen, je nachdem man einen bedeutenden Ueberschufs von der Silber- oder der Chromlösung anwendet, weshalb ich auszumitteln gesucht habe, ob hierdurch noch weitere Unterschiede in der Fällung bedingt sind.

Tropft man eine verdünnte Lösung von $K^2 Cr O^4$ in eine concentrirte von $Ag NO^3$, so fällt sofort ein dunkelbraunrother Niederschlag, der sich gut absetzt und leicht auswaschen läfst. So lange er noch nicht vollständig ausgewaschen ist, wird seine Farbe am Licht dunkler, nachher nicht mehr. Sein Verhalten gegen Säuren und $N H^3$ ist das bereits bekannte des normalen Silberchromats. Von Kalilauge wird er unter Zurücklassen von $Ag^2 O$ zersetzt und zwar kann man durch solche schon in der Kälte sämmtliches Chrom aus ihm entfernen.

Die quantitative Analyse des Niederschlags, bei der dieser durch $H Cl$ zersetzt und reducirt, und nach Abscheidung des $Ag Cl$ das Chrom mit $N H^3$ gefällt wurde, ergab Folgendes:

Angewandt: 1,840.

$Ag Cl = 1{,}585 = Ag\ 1{,}19289 = 64{,}83$ Proc.

$Cr O^3 = 0{,}425 = Cr\ 0{,}29115 = 15{,}82$ »

Es liegt hier also in der That das Salz $Ag^2 Cr O^4$ vor, denn dieses erfordert 65,02 Proc. Ag und 15,71 Proc. Cr. (Da über das Atomgewicht des Chroms noch Zweifel obwalten, so habe ich hier dasselbe zu 52,2 angenommen, wie es im Mittel die neuesten Bestimmungen von Kessler und Siewert ergeben haben.)

Wenn man, umgekehrt wie im vorigen Falle, in eine concentrirte Lösung von $K^2 Cr O^4$ eine verdünnte von $Ag NO^3$ tröpfelt, so entsteht zunächst keine Trübung; erst bei weiterem Zusatz der Silberlösung fällt ein voluminöser orangerother Niederschlag. Derselbe wird am Licht nicht

Digitized by Google

dunkler; das Waschwasser bleibt sehr lange gelb gefärbt, selbst nach tagelangem Auswaschen enthält der Niederschlag noch Spuren von K, die man leicht dadurch nachweist, dafs man etwas von dem Salz glüht und dann den Glührückstand mit Wasser behandelt; dieses färbt sich durch Aufnahme von $K^2 Cr O^4$ deutlich gelb. Nach hinreichend lange fortgesetztem Waschen ist indefs der Niederschlag vollständig frei von K und mit dem vorigen gleich zusammengesetzt, wie die folgende Analyse zeigt.

Angewandt: 0,958.

$Ag Cl = 0{,}825 = Ag\ 0{,}6209 = 64{,}81$ Proc.
$Cr O^3 = 0{,}222 = Cr\ 0{,}15208 = 15{,}87$ »

Um die Existenz eines basischen Silberchromats auszumitteln, habe ich $Ag^2 O$ mit einer concentrirten Lösung von $K^2 Cr O^4$ während mehrerer Tage gekocht und dann den Bodensatz mit heifsem Wasser behandelt, so lange dieses sich noch färbte. Es blieb ein krystallinisches grauschwarzes Pulver zurück. Dasselbe färbt sich beim Uebergiefsen mit Salpetersäure erst roth, später löst es sich darin auf; von Salzsäure wird es unter Bildung von Ag Cl sofort zersetzt.

Die quantitative Analyse des fraglichen Körpers führte zu folgenden Zahlen:

Angewandt: 0,2517.

$Ag Cl = 0{,}2274 = Ag\ 0{,}171144 = 68{,}00$ Proc.
$Cr O^3 = 0{,}0518 = Cr\ 0{,}035485 = 14{,}10$ »

Hiernach ist $Ag : Cr = \frac{68{,}00}{108} : \frac{14{,}10}{52{,}2} = 0{,}63 : 0{,}27$, d. i. $Ag : Cr = 7 : 3$.

Diese Zusammensetzung nähert sich so sehr der des normalen Chromats, dafs hier wohl kein basisches Salz vorliegt, sondern nur ein Gemenge von $Ag^2 Cr O^4$ mit $Ag^2 O$. Das Vorhandenseyn von letzterem erklärt sich vielleicht dadurch, dafs durch Bildung des ersteren H K O entsteht und dieses wieder rückwärts das schon entstandene Silberchromat theilweise zersetzt. Es ist hier also eine Massenwirkung vor-

Digitized by Google

handen, aus der ein normales Silberchromat resultirt, das mit um so weniger Ag^2O gemengt ist, je gröfser der Ueberschufs an K^2CrO^4 ist, mit dessen Lösung man das Ag^2O kocht.

Auch beim längeren Kochen von Ag^2O mit einer Lösung von $K^2Cr^2O^7$ und nachherigen Erschöpfen des Niederschlags mit Wasser resultirt kein basisches Silberchromat; man erhält ein kirschrothes Pulver, das aus einem Haufwerk von feinen Krystallnadeln besteht und nach der folgenden Analyse das normale Silberchromat ist.

Angewandt: 0,264.

$AgCl = 0{,}228 = Ag\ 0{,}171596 = 65{,}00$ Proc.

$CrO^3 = 0{,}061 = Cr\ 0{,}041787 = 15{,}83$ »

Nach diesen Versuchen dürfte die Existenz basischer Silberchromate nicht wahrscheinlich seyn.

Doppelt-chromsaures Silber.

Den schon vorhandenen Angaben über das Bichromat vermag ich nur wenig hinzuzufügen. Tropft man eine verdünnte Lösung von $K^2Cr^2O^7$ in eine concentrirte von $AgNO^3$, so fällt sofort der bekannte rothbraune Niederschlag; dagegen entsteht in einer Lösung von $K^2Cr^2O^7$ durch die ersten Tropfen einer verdünnten Silberlösung keine Trübung; erst bei weiterem Zusatz der letzteren entsteht ein Niederschlag, der nach vollständigem Auswaschen mit dem vorigen ident und zwar das Bichromat ist.

Versuche, aus der Lösung des Silberchromats in Salpetersäure mefsbare Krystalle zu erhalten, mifslangen vollständig, weil die Löslichkeit in kalter und heifser Salpetersäure eine so sehr verschiedene ist, dafs beim Erkalten der heifsen Lösung das Bichromat plötzlich bis auf Spuren in kleinen Krystallblättchen herausfällt und nun kein weiteres Wachsen derselben stattfindet. Auch aus einer kalt gesättigten Lösung des Salzes in Salpetersäure wurden durch längeres Stehen über Aetzkalk keine besseren Krystalle erhalten. Dagegen erhielt ich aus der wäfsrigen Lösung des Bichromats im Exsiccator sehr glänzende dunkelrothe, fast schwarze

Digitized by Google

Krystalle, die grofs genug waren, um ihre früher von Teschemacher (*Phil. Mag. Ann.* 1, 345) beschriebene eingliedrige Form von Hrn. Prof. Rammelsberg constatiren zu können.

Quecksilbersalze.

Chromsaures Quecksilberoxydul.

Das *normale* Chromat erhält man am sichersten durch Fällen einer Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit Kaliumbichromat. Bei einem Ueberschufs von ersterer ist das Filtrat farblos und bleibt dieses auch beim Auswaschen mit kaltem Wasser ungefärbt. Der krystallinische orangerothe Niederschlag ergab bei seiner quantitativen Analyse, bei der die Lösung in Königswasser mit einem Ueberschufs an Salzsäure bis zur Zersetzung aller Salpetersäure erwärmt, das Quecksilber durch H^2S und aus dem Filtrat das Chrom mit NH^3 gefällt wurde, folgende Zahlen:

Angewandt: 0,7906

$HgS = 0{,}7085 = Hg\ 0{,}610776 = 77{,}25$ Proc.

$CrO^3 = 0{,}1191 = Cr\ 0{,}081588 = 10{,}32$ »

Beim unmittelbaren Glühen von 0,4928 des Chromats blieben 0,0728 Rückstand = 14,92 Proc. CrO^3 = 10,22 Proc. Cr.

Das normale Chromat erfordert

Hg =	400	= 77,49 Proc.
Cr =	52,2	= 10,11 »
4O =	64	= 12,40 »
	516,2	100.

Fällt man dagegen eine überschüssige Lösung von HgN^2O^6 mit K^2CrO^4, so ist das Filtrat zwar anfangs farblos, aber beim Auswaschen selbst mit kaltem Wasser färbt sich dasselbe; gleichzeitig wird der Niederschlag dunkler und basisch. Durch Waschen mit einer Lösung von HgN^2O^6 hat bekanntlich schon Berzelius das Durchlaufen des Chroms in dem vorliegenden Falle verhindert und damit diese Fällung zur quantitativen Bestimmung des Chroms geeignet gemacht. Handelt es sich aber um die Ermittelung der Zu-

Digitized by Google

sammensetzung des ursprünglichen Niederschlags, so thut eine sehr verdünnte Salpetersäure gute Dienste. Beim Waschen mit dieser findet kein Durchlaufen des Chroms statt, es hellt sich sogar die Farbe eines schon dunkel gewordenen Niederschlags wieder auf und die ablaufende Flüssigkeit wird bald wieder farblos.

Die quantitative Analyse des mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschenen Niederschlags ergab die Zusammensetzung des normalen Chromats; dagegen läfst die folgende von einem Niederschlag, der nur mit kaltem Wasser gewaschen war, deutlich erkennen, wie in ihm durch das Wasser der Chromgehalt verringert wird:

Angewandt: 0,6782.

$$HgS = 0{,}6196 = Hg\ 0{,}531552 = 78{,}38\ \text{Proc.}$$
$$CrO^3 = 0{,}0923 = Cr\ 0{,}06323 = 9{,}32\ \text{»}$$

Das Atomverhältnifs ist hier

$$\left.\begin{aligned} Hg &= \frac{78{,}38}{400} = 0{,}196 \\ Cr &= \frac{9{,}32}{52{,}2} = 0{,}179 \end{aligned}\right\} = 11\,Hg : 10\,Cr.$$

Schwerlich wird man hieraus eine besondere Sättigungsstufe machen dürfen und es ist auch wohl anzunehmen, dafs das von Gmelin (Lehrb. 3,572) beschriebene *dreiviertelchromsaure Quecksilberoxydul* ein solches, ursprünglich normales, Chromat war, das beim Waschen mit Wasser eine, wenn auch noch weiter gehende Zersetzung wie das von mir untersuchte Salz erfahren hatte.

Dafs beim *Erwärmen* des fraglichen Niederschlags mit Salpetersäure das normale Chromat zurückbleibt, ist schon früher von Darby (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 204) nachgewiesen.

Chromsaures Quecksilberoxyd.

Das normale Chromat hat zuerst Geuther (Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 244) durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit einer Chromsäurelösung in dunkelrothen Krystallen erhalten, die durch Wasser in freie

Digitized by Google

Chromsäure und drittel-chromsaures Quecksilberoxyd zerlegt werden.

Von *basischen* Chromaten des Quecksilberoxyds scheint überhaupt nur dieses letztere zu existiren, indem die verschiedensten Darstellungsweisen, die ein basisches Chromat erwarten lassen, dieses Salz ergeben. Bekanntlich erhält man es nicht allein durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Kaliumbichromat, sondern es ist auch, wie schon früher von Millon, dann von Darby (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 204) dargethan wurde, der rothe Niederschlag, der durch $K^2 Cr O^4$ in Quecksilberchloridlösung entsteht, drittel-chromsaures Quecksilberoxyd. Nach meinen Versuchen erhält man diese Sättigungsstufe auch durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit $K^2 Cr O^4$ (Salz *a*) sowohl als mit $K^2 Cr^2 O^7$ (Salz *b*), wie die Analysen dieser Niederschläge ergeben:

Salz *a*. Angewandt: 1,3015.

$Hg S = 1{,}207 = Hg\ 1{,}040517 = 79{,}95$ Proc.
$Cr O^3 = 0{,}1355 = Cr\ 0{,}092823 = 7{,}13$ »

Salz *b*. Angewandt: 0,5539.

$Hg S = 0{,}515 = Hg\ 0{,}443966 = 80{,}15$ Proc.
$Cr O_3 = 0{,}0572 = Cr\ 0{,}039184 = 7{,}07$ »

Die Zusammensetzung $Hg^3 Cr O^6$ erfordert:

$3Hg$	$= 600$	$=$	$80{,}19$ Proc.
Cr	$= 52{,}2$	$=$	$6{,}98$ »
$6O$	$= 96$	$=$	$12{,}83$ »
	$748{,}2$		$100.$

Die Existenz eines zweisiebentel-chromsauren Quecksilberoxyds, das von Geuther (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 244) beschrieben worden, ist nach meiner Ansicht in Frage zu stellen. Die Darstellungsweisen und Analysen des fraglichen Salzes schliefsen nicht aus, dafs dasselbe ein durch freies Quecksilberoxyd oder durch basisches Nitrat resp. Sulfat verunreinigtes drittel-chromsaures Salz ist; auch im letzteren Falle mufsten die Analysen weniger Cr und mehr Hg ergeben, wie dem drittel-chromsauren Salz

Digitized by Google

zukommt, wenn nur das Gewicht des Glührückstandes bestimmt wurde, wie Geuther solches gethan hat.

Chromsaures Kupfer.

Das *normale* Kupferchromat hat zuerst Kopp (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 98) in grünen Krystallen von der Form des Kupfervitriols durch Verdunsten einer Lösung von $H^2 Cu O^2$ oder Kupfercarbonat in wäfsriger Chromsäure zu erhalten geglaubt. Bei Wiederholung von Kopp's Versuch hatte Gmelin (Lehrb. 3,439) die Bildung dieser grünen Krystalle nicht beobachtet, sondern die braune Lösung trocknete zu einer unkrystallinischen Masse ein, die sich nur theilweise wieder in Wasser löste. Dieselben Erfahrungen machten Malaguti und Sarzeau (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3] Bd. 9, S. 457); letztere Forscher fanden das Verhältnifs von Cu zu Cr in der braunen Lösung = 1 : 2. Endlich hat Dröge (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 101, S. 39) die Angabe Kopp's berichtigt. Derselbe hatte nach der angeführten Methode ebenfalls grüne Krystalle erhalten, die aber, weil die angewandte Chromsäure etwas Schwefelsäure enthielt, im Wesentlichen Kupfervitriol waren. Nach Beseitigung dieser grünen Krystalle erhielt Dröge durch weitere Concentration der Mutterlauge im Exsiccator glänzende braunschwarze Krystalle, indem sich gleichzeitig ein unlösliches braunes basisches Salz abschied.

Nach den von Dröge ausgeführten Analysen sind die Krystalle das Bichromat $Cu Cr^2 O^7 + 2$ aq.

Trotz vielfacher sorgfältiger Versuche ist es mir nicht gelungen, diese Krystalle zu erhalten. Bei Anwendung einer von Schwefelsäure freien Chromsäure beobachtet man die anfängliche Bildung der grünen Krystalle, die übrigens reiner nur durch anhängende Mutterlauge grün gefärbter Kupfervitriol sind, natürlich gar nicht. Die braune Lösung des Kupferchromats liefert im Exsiccator keineswegs wohl ausgebildete Krystalle, sondern nur warzenförmige Massen, die an der Luft zerfliefsen und im Exsiccator endlich zu einer harten Schicht eintrocknen. Stets bleibt beim Behan-

Digitized by Google

deln der fest gewordenen Masse mit Wasser ein rothbrauner Rückstand von dem nachher zu besprechenden basischen Salz. Das Verhältnifs von Cr zu Cu fand ich in verschieden weit eingetrockneten Massen, die bald mehr bald weniger von dem basischen Salz beim Behandeln mit Wasser hinterliefsen, sehr verschieden, es schwankte zwischen 3 : 2 und 2 : 1.

Hiernach kann man wohl annehmen, dafs das normale Kupferchromat nur in Lösung zu existiren vermag und sich beim Verdunsten seiner Lösung selbst im Exsiccator in unlösliches basisches (drittel-chromsaures Kupfer) und nicht krystallisirendes saures Salz (anderthalb- oder doppelt-chromsaures Kupfer) zersetzt.

Basisches Kupferchromat.

In älteren Werken findet man basische Kupferchromate als Niederschläge von grüner Farbe beschrieben. Solche Chromate existiren aber nach meinen Erfahrungen nicht, sondern die grüne Färbung dieser Niederschläge ist entweder durch einen Gehalt an basischem Sulfat oder an $H^2 Cu O^2$ bedingt, ja oft enthalten diese vermeintlichen Kupferchromate gar kein Chrom.

Während langer Zeit war das von Malaguti u. Sarzeau (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3] Bd. 9, S. 435) beschriebene Kupferchromat von *brauner* Farbe das einzige analysirte basische Salz, das nach ihnen die Zusammensetzung $Cu^4 Cr O^7 + 5$ aq hat, weshalb spätere Forscher dieses viertel-chromsaure Kupfer stillschweigend da voraussetzten, wo sie ein braunes unlösliches Kupferchromat sich ausscheiden sahen.

Allein auf ein viertel-chromsaures Kupfer bin ich im Verlaufe meiner Untersuchungen nie gestofsen, weshalb auch dessen Existenz zweifelhaft seyn dürfte. Nach den verschiedensten Methoden erhielt ich immer ein und dasselbe basische Salz, nämlich *drittel-chromsaures Kupfer*, dessen Darstellungsweisen jetzt folgen mögen.

Tröpfelt man Kupfervitriollösung in eine concentrirte

Digitized by Google

kochende Lösung von $K^2 Cr O^4$, so trübt sich sofort diese und dann fällt ein gelblichbrauner Niederschlag. Derselbe hält sehr hartnäckig K zurück und erst durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gelingt es, aus ihm alles K zu entfernen. Die ablaufende Flüssigkeit, anfänglich roth, zuletzt ganz farblos, enthält zu keiner Zeit Kupfer; das hier resultirende basische Kupferchromat ist also den früheren Angaben zuwider vollständig unlöslich in Wasser. Nur bei bedeutendem Ueberschufs an $K^2 Cr O^4$, in dessen kochende Lösung man die des $Cu SO^4$ tröpfelt, ist der Niederschlag frei von Sulfat; im anderen Falle oder gar bei dem umgekehrten Verfahren (Zusatz von $K^2 Cr O^4$ zu der kochenden Lösung von $Cu SO^4$, wobei diese anfänglich klar bleibt, aber grün wird und erst bei weiterem Zusatz der Chromlösung gefällt wird) resultiren braune Niederschläge, die beträchtliche Mengen Sulfat, ja zuweilen mehr wie Chromat enthalten, während die Sättigungsstufe immer dieselbe ist. Bei Anwendung kalter Lösungen entstehen Doppelsalze von K und Cu, worauf ich weiter unten kommen werde.

Die in Rede stehenden Niederschläge wurden auf die Weise analysirt, dafs ich sie durch H Cl löste und reducirte, die heifse Lösung durch $Ba Cl^2$ fällte und nach Filtration des $Ba SO^4$ das überschüssige Ba durch $H^2 SO^4$ aus dem heifsen Filtrat beseitigte, worauf das Cu durch $H^2 S$ und endlich das Cr mit $N H^3$ gefällt wurde.

Auf diese Weise erhielt ich bei drei verschiedenen Niederschlägen, zu deren Darstellung ein bedeutender Ueberschufs (Salz *a*), eine aequivalente Menge (Salz *b*) und ein Minimum (Salz *c*) an $K^2 Cr O^4$ gegen das $Cu SO^4$ angewandt worden war, folgende Resultate:

Salz *a*. Angewandt: 0,473.

$Cu S = 0{,}3006 = Cu\ 0{,}240026 = 50{,}75$ Proc.
$Cr O^3 = 0{,}098 = Cr\ 0{,}067134 = 14{,}19$ »

Salz *b*. Angewandt: 0,513.

$Cu S = 0{,}327 = Cu\ 0{,}2611 = 50{,}90$ Proc.
$Cr O^3 = 0{,}0932 = Cr\ 0{,}063846 = 12{,}45$ »
$Ba SO^4 = 0{,}0484 = S\ 0{,}006647 = 1{,}30$ »

Digitized by Google

Salz *c*. Angewandt: 0,5256.

Cu S	= 0,3405 =	Cu 0,271885 =	51,73 Proc.
Cr O^3	= 0,0558 =	Cr 0,038225 =	7,27 »
Ba SO^4	= 0,1755 =	S 0,024103 =	4,59 »

In dem Salz *a* wurde die Wasserabgabe beim Erhitzen mit Pb O ermittelt: 0,412 gaben aq = 0,039 = 9,47 Proc.

Die Atomverhältnisse in diesen drei Salzen sind also folgende:

Salz *a*.

$$Cu = \frac{50,75}{63,4} = 0,8$$

$$Cr = \frac{14,19}{52,2} = 0,272$$

$$S = 0 \quad 0$$

$$aq = \frac{9,47}{18} = 0,526$$

Salz *b*.

$$Cu = \frac{50,90}{63,4} = 0,803$$

$$Cr = \frac{12,45}{52,2} = 0,238$$

$$S = \frac{1,30}{32} = 0,041$$

$$\left.\begin{matrix} Cr \\ S \end{matrix}\right\} \quad 0,279$$

Salz *c*.

$$Cu = \frac{51,73}{63,4} = 0,816$$

$$Cr = \frac{7,27}{52,2} = 0,139$$

$$S = \frac{4,59}{32} = 0,143$$

$$\left.\begin{matrix} Cr \\ S \end{matrix}\right\} \quad 0,282$$

Hiernach ist das Salz *a* drittel-chromsaures Kupfer = Cu^3 Cr O^6 + 2 aq, denn diese Annahme erfordert

3 Cu =	190,2 =	50,80 Proc.
Cr =	52,2 =	13,94 »
6 O =	96 =	25,64 »
2 aq =	36 =	9,62 »
	374,4	100.

In den Salzen *b* und *c* ist Cu : (Cr + S) = 3 : 1, wir haben in ihnen also dieselbe Sättigungsstufe wie im Salz *a*.

Im Luftbade erhitzt verliert das Salz *a* bei etwa 260° sein Wasser. Das wasserfreie Salz ist dunkelbraun, fast schwarz, verhält sich gegen Säuren etc. ganz so, wie das wasserhaltige und nimmt nur erst bei längerem Stehen neben Wasser unter einer Glocke die 2 aq wieder auf.

Versetzt man frisch gefälltes basisches Kupfercarbonat, das in Wasser aufgeschwemmt ist, mit Chromsäure, so färbt

Digitized by Google

sich dasselbe braun, aber erst beim Erwärmen findet eine bemerkbare Entwicklung von CO^2 statt; fährt man mit dem Zusatz von Chromsäure fort, bis der Niederschlag frei von Carbonat ist und kocht ihn dann wiederholt mit Wasser aus, bis dieses sich nicht mehr färbt, so resultirt ein basisches Kupferchromat, das mit dem vorhin beschriebenen ident ist. Da die von mir verwandte Chromsäure etwas Schwefelsäure enthielt, so war das Salz allerdings nicht ganz frei von Sulfat. Die quantitative Analyse ergab Folgendes:

Angewandt: 0,587.

$Cu\,S = 0{,}373 = Cu\ 0{,}297836 = 50{,}74$ Proc.
$Cr\,O^3 = 0{,}117 = Cr\ 0{,}08015 = 13{,}65$ »
$Ba\,SO^4 = 0{,}013 = S\ 0{,}001785 = 0{,}30$ »

Das Atomverhältnifs ist hiernach

$$Cu = \frac{50{,}74}{63{,}4} = 0{,}800$$
$$\left.\begin{aligned} Cr &= \frac{13{,}65}{52{,}2} = 0{,}261 \\ S &= \frac{0{,}30}{32} = 0{,}009 \end{aligned}\right\} 0{,}270$$

Wir haben also auch hier das Salz $Cu^3(Cr, S)O^6 + 2\,aq.$

Beim Behandeln von frisch gefälltem $H^2\,Cu\,O^2$ mit einer Lösung von $K^2\,Cr^2\,O^7$ färbt sich dasselbe braun unter Bildung des nachher zu besprechenden Doppelsalzes von Cu und K; kocht man dieses wiederholt mit Wasser aus, so bleibt auch hier drittel-chromsaures Kupfer (das durchaus frei von K ist), wie seine Analyse zeigt:

Angewandt: 0,2584.

$Cu\,S = 0{,}164 = Cu\ 0{,}130952 = 50{,}68$ Proc.
$Cr\,O^3 = 0{,}0535 = Cr\ 0{,}036636 = 14{,}18$ »

Auch durch Kochen von $Cu\,O$ mit einer Lösung von $K^2\,Cr^2\,O^7$ und nachheriges wiederholtes Auskochen mit Wasser erhält man drittel-chromsaures Kupfer. Aus 1,4567 des Niederschlags wurden erhalten:

$Cu\,S = 0{,}925 = Cu\ 0{,}738602 = 50{,}70$ Proc.
$Cr\,O^3 = 0{,}295 = Cr\ 0{,}202087 = 13{,}87$ »

Da so verschiedene Darstellungsweisen von basisch-chrom-

Digitized by Google

saurem Kupfer immer dieselbe Sättigungsstufe ergeben, die auch schon früher Viefhaus (Journ. f. pract. Chem. Bd. 88, S. 431) durch Digeriren von chromsaurem Baryt mit einer Kupfervitriollösung erhalten hat, so darf man vielleicht annehmen, dafs von basischen Kupferchromaten überhaupt nur das drittel-chromsaure Kupfer existirt.

(Schlufs im nächsten Heft.)

IV. *Thermo-chemische Untersuchungen; von Julius Thomsen.*

(Fortsetzung von S. 224 des vorigen Bandes [1]).

V. Ueber die Säuren des Stickstoffs, Phosphors und Arsens.

Die Analogie zwischen dem Stickstoff, Phosphor und Arsen, welche deutlich in den Wasserstoffverbindungen und in den mit diesen analogen Körpern hervortritt, zeigt sich bekanntlich nicht in den Sauerstoffverbindungen. Es ist zwischen der Salpetersäure einerseits, und der Phosphor- und Arsensäure andererseits ein so grofser Unterschied wie wohl möglich, und es ist demnach zu erwarten, dafs diese Säuren auch in thermischer Beziehung einen sehr bedeutenden Unterschied zeigen werden, was sich auch durch den Versuch deutlich herausgestellt hat. In diesem Abschnitt werde ich nun meine Untersuchungen über die Salpetersäure, die Arsensäure und sämmtlichen Säuren des Phosphors, nämlich die unterphosphorige Säure, die phosphorige Säure und die drei Modificationen der Phosphorsäure, mit dem nöthigen Detail mittheilen.

1) In jener Abtheilung sind folgende Fehler zu berichtigen:
S. 195 Z. 3 lies: a^2 statt: a
S. 205 Z. 10 lies: 9027 statt: 909,7
S. 211 Z. 18 lies: 906,7 statt: 909,7.

Digitized by Google

1. Die Salpetersäure.

Die Untersuchungen über die Salpetersäure habe ich schon fast vollständig in dem Abschnitt I (Ueber die Berthollet'sche Affinitätstheorie diese Ann. Bd. 138, S. 65) mitgetheilt. Aus den Versuchen No. 10 bis 13 geht hervor, dafs

$$(\dot{N}a\,Aq,\ \dddot{N}\,Aq) = 13617^c$$

$$(\dot{N}a\,\dddot{N}\,Aq,\ \dddot{N}\,Aq) = -37^c;$$

oder in Worten, dafs die Neutralisationswärme der Salpetersäure auf Natron bezogen 13617^c beträgt, und dafs ein Ueberschufs der Salpetersäure keine fernere Wärmeentwicklung hervorbringt; im Gegentheil ist die Reaction der Salpetersäure auf das salpetersaure Natron von einer kleinen Wärmeabsorption begleitet, die aber nur etwa 3 promille der Neutralisationswärme beträgt. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, dafs die von Favre und Silbermann bestimmte Neutralisationswärme mit einem bedeutenden Fehler behaftet ist, indem sie 12 Proc. zu hoch geschätzt ist.

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation steigt, wie es nachstehender Versuch zeigt, ganz proportional mit der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent gegen ein Aequivalent Natron beträgt; es ist dasselbe Verhalten, welches ich auch am angegebenen Orte für die Schwefelsäure und die Chlorwasserstoffsäure gefunden habe. Aus dem folgenden Versuch No. 157. in welchem salpetersaures Natron mit Natron, beide in wäfsriger Lösung, versetzt wurde, resultirt die Wärmetönung Null, wodurch vollständig die besprochene Proportionalität bewiesen wird.

$$(\dot{N}a\,\dddot{N}\,Aq,\ \dot{N}a\,Aq)$$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
157	$18,5^0$	$18,525^0$	$18,540^0$	$18,530^0$	-2^c	$\frac{1}{6}$	0
	$18,5^0$	$18,510^0$	$18,525^0$	$18,520^0$	$+2$		

Digitized by Google

Alle Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie vorher (siehe Bd. 138, S. 70); es ist $a = b = 450$ Grm., $p = 13$ Grm. und $q = 0$.

Die *Avidität* der Salpetersäure ist, wie ich schon früher gezeigt habe, gleich derjenigen der Chlorwasserstoffsäure und gröfser als die der übrigen Säuren; da ich die Avidität der Chlorwasserstoffsäure als Einheit gesetzt habe, ist ebenfalls *die Avidität der Salpetersäure gleich* 1,0 zu setzen.

2. Die Orthophosphorsäure.

Die Orthophosphorsäure oder Hydrophosphorsäure ist eine drei-basische Säure, und es ist defshalb nothwendig, die Gröfse der thermischen Reaction bei der Neutralisation mit Natron in gröfserer Ausdehnung als bei den andern Säuren zu untersuchen. In den unten folgenden Versuchen habe ich die Wärmeentwicklung bei der Reaction von 1 Aeq. Natron auf $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Molecüle Phosphorsäure bestimmt, indem ich mit einem Molecül Phosphorsäure vorläufig das Gewicht PO^5 bezeichne. Um in den Formen die Orthophosphorsäure von den übrigen Säuren unterscheiden zu können, werde ich ihre Formel $\dddot{P}_c$ schreiben. Die Resultate der Versuche No. 158 bis 166 sind die folgenden:

n	$(\dot{N}a\ Aq,\ n\ \dddot{P}_c\ Aq)$	m	$(m\ \dot{N}a\ Aq,\ \dddot{P}_c\ Aq)$
$\frac{1}{6}$	5880^c	$\frac{1}{2}$	7329^c
$\frac{1}{3}$	11343	1	14829
$\frac{1}{2}$	13539	2	27078
1	14829	3	34029
2	14658	6	35280

Da ein Molecül Phosphorsäure dreien Aequivalenten entspricht, entsteht das normale Salz, wenn 1 Aeq. Natron auf $\frac{1}{3}$ Molecül Phosphorsäure reagirt; für diesen Fall haben wir

$$(\dot{N}a\ Aq,\ \tfrac{1}{3}\dddot{P}_c\ Aq) = 11343^c.$$

Bis zu diesem Punkte steigt die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge, denn es ist wie oben angegeben

$$(\dot{N}a\ Aq,\ \tfrac{1}{6}\dddot{P}_c\ Aq) = 5880^c.$$

Digitized by Google

In diesem Verhalten ist nichts Eigenthümliches, denn ich habe für die Mehrzhhl der Säuren gezeigt, dafs die Wärmeentwicklung der Menge der Säure proportional wächst, bis diese ein Aequivalent gegen ein Aequivalent Natron beträgt. Wenn aber die Menge der Phosphorsäure ein Aequivalent ($\frac{1}{3}$ Molecül) überschreitet, so steigt die Wärmeentwicklung, aber bei weitem nicht der Säuremenge proportional; denn es ist

$$(\dot{N}a\ Aq,\ \tfrac{1}{2}\ddot{\dot{P}}_c\ Aq) = 13539^c$$

$$(\dot{N}a\ Aq,\ \ddot{\dot{P}}_c\ Aq) = 14829^c$$

Während das erste und zweite Sechstel des Molecüls die Wärmeentwicklung 5880^c und 5463^c gaben, giebt das dritte Sechstel nur 2196^c und das zweite halbe Molecül nur 1290^c. *Erst wenn die Menge der Säure 1 Molecül beträgt, tritt das Maximum der Wärmeentwicklung ein*, denn bei einer Vermehrung der Phosphorsäuremenge über ein Molecül hinaus tritt eine Verringerung in der Wärmeentwicklung hervor; es ist nämlich

$$(\dot{N}a\ Aq,\ 2\ddot{\dot{P}}_c\ Aq) = 14658^c.$$

Es ist dieses ein anomales Verhalten; denn für eine Mehrzahl von Säuren, z. B. für Wasserstoffsäure, das Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Schwefelsäure, Selensäure, Salpetersäure, Fluskieselsäure und mehrere andere Säuren, über die ich später berichten werde, tritt die Verminderung in der Wärmeentwicklung hervor, sobald die Säuremenge ein Aequivalent überschreitet, während sie bei der Phosphorsäure erst hervortritt, wenn diese 1 Molecül oder 3 Aeq. überschreitet. Man wird sich das Verhalten vielleicht dadurch zu erklären suchen, dafs die Phosphorsäure eine drei-basische Säure ist; aber man übereile sich nicht in seinem Urtheile, denn die als drei-basische Säure vollständig charakteristische Citronensäure zeigt ein von dem der Phosphorsäure ganz abweichendes Verhalten.

Die zweite Colonne zeigt wie die Wärmeentwicklung bei constanter Säuremenge mit der Menge der Basis wächst, anfangs fast proportional der Natronmenge bis diese 1 Aeq.

Digitized by Google

gegen 1 Molecül Phosphorsäure beträgt, dann aber in schwächerem Grade bis die Natronmenge 3 Aeq. beträgt, von wo an die Wärmemenge nur sehr wenig wächst, denn von 3 bis 6 Aeq. Natron steigt die Wärmeentwicklung nur mit 1251^c oder etwa $3\frac{1}{2}$ Proc. Es entwickelt demnach 1 Molecül Phosphorsäure mit dem

1. Aequivalent Natron 14829^c
2. » » 12249
3. » » 6951.

Die Neutralisationsverhältnisse der Phosphorsäure habe ich schon vor 15 Jahren untersucht (siehe diese Annalen Bd. 91, S. 91). Die Resultate, welche ich damals mit etwas unvollkommenen Apparaten erreicht habe, stimmen besser, als man erwarten sollte, mit meinen neuen Versuchen überein. Es ist nämlich

$(\dot{N}a\,Aq,\ n\,\ddot{\dot{P}}_c\,Aq)$

n	alte Versuche	neue Versuche
$\frac{1}{3}$	11021^c	11343^c
$\frac{1}{2}$	13592	13539
1	14976	14829

Dagegen stimmen die Versuche durchaus nicht mit den von Favre und Silbermann gewonnenen Resultaten; es ist wieder hier in ihren Versuchen ein grofser Fehler. Ich werde die Sache unten näher besprechen.

Um die *Avidität der Phosphorsäure* zu bestimmen, sind folgende Reactionen gemessen worden: Ein Aequivalent schwefelsaures Natron auf $\frac{1}{2}$ und 1 Molecül Phosphorsäure ein Molecül $\dot{N}a\,\dot{H}^2\,\ddot{\dot{P}}c\,Aq$ auf 1 Aequivalent Schwefelsäure uns endlich ein Molecül $\dot{N}a^2\,\dot{H}\,\ddot{\dot{P}}c\,Aq$ auf 2 Aeq. Schwefelsäure. Die Versuche, welche unten unter No. 167 bis 170 angeführt sind, haben folgende Werthe gegeben:

No. 167 $(\dot{N}a\,\ddot{\dot{S}}\,Aq,\ \frac{1}{2}\,\ddot{\dot{P}}_c\,Aq) = -\ 558^c$

No. 168 $(\dot{N}a\,\ddot{\dot{S}}\,Aq,\ \ddot{\dot{P}}_c\,Aq) = -\ 750^c$

No. 169 $(\dot{N}a\,\ddot{\dot{P}}_c\,Aq,\ \ddot{\dot{S}}\,Aq) = +\ 96^c$

No. 170 $\frac{1}{2}(\dot{N}a^2\,\ddot{\dot{P}}_c\,Aq,\ 2\ddot{\dot{S}}\,Aq) = +\ 1554^c.$

Digitized by Google

Die beiden Reactionen No. 168 und 169 sind einander gerade entgegengesetzt; in beiden Fällen resultirt eine Flüssigkeit, welche 1 Aeq. Natron, 1 Aeq. Schwefelsäure und ein Molecül Phosphorsäure enthält. Zufolge eines Grundsatzes der Thermochemie, betreffend entgegengesetzte Wirkungen, den ich Bd. 88, S. 355 §. 7 und Bd. 138, S. 86 entwickelt habe, mufs die Differenz zwischen diesen beiden Gröfsen gleich seyn der Differenz in der Wärmemenge, welche durch die Reaction von 1 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Schwefelsäure einerseits, und von 1 Aeq. Natron auf 1 Molecül Phosphorsäure andrerseits entwickelt wird. Es ist nun

$$96^c - (-750^c) = 846^c$$
$$15689 - 14829 = 860^c.$$

Ebenso wird die Differenz zwischen den Resultaten der Versuche No. 167 und 170, welche gleichfalls gerade entgegengesetzt sind, gleich der Differenz in der Wärmeentwicklung bei der Reaction eines Aequivalents Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Molecül Orthophosphorsäure auf ein Aeq. Natron; es ist nun

$$1554^c - (-558^c) = 2112^c$$
$$15689^c - 13539^c = 2150^c.$$

Die Abweichungen betragen nur 1 und $2\frac{1}{2}$ pro mille der Neutralisationswärme, und die Versuche befriedigen demnach vollständig die Theorie.

Aus diesen Versuchen resultirt auf dieselbe Weise, wie ich es schon öfters gezeigt habe (cfr. Bd. 138, S. 87 ff.), dafs die Avidität der Orthophosphorsäure sehr nahe 0,5 derjenigen der Schwefelsäure ist (wie ich schon früher angeführt habe, läfst sich die Avidität nicht genau angeben, ohne eine bedeutend gröfsere Anzahl Versuche). Unter dieser Voraussetzung berechnen sich folgende Werthe für die oben besprochenen vier Reactionen:

β	$(\dot{Na}\,\ddot{S}\,Aq, \beta\,\ddot{\dot{P}}e\,Aq)$		$(\dot{Na}\,\ddot{\dot{P}}e\,\beta\,Aq, \ddot{S}\,Aq)$	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
1	-768^c	-750^c	92^c	96^c
$\frac{1}{2}$	-542	-558	1588	1554

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung ist demnach sehr befriedigend, und da ich die Avidität der Schwefelsäure gleich 0,49 gefunden habe (siehe Abschnitt III), ist die Avidität der Orthophosphorsäure gleich 0,24 zu setzen, wenn man die Avidität des Molecüls der Phosphorsäure bezeichnen will. Es scheint mir diese Art die Avidität der Phosphorsäure auszudrücken als am meisten correct; denn erst, wenn 1 Molecül Phosphorsäure gegen 1 Aeq. Natron auftritt, ist die Sättigung in thermischer Beziehung vollendet, was sich daran zeigt, dafs eine fernere Vermehrung der Säuremenge eine Wärmeabsorption zu folge hat. Wenn die Säuremenge H Cl, SO^3 und PO^5 gleichzeitig auf 1 Aeq. Natron reagiren, so treten diese drei Säuren mit der Avidität 1 : 0,49 : 0,24 auf.

Ich gebe jetzt das Detail der hiehergehörigen Versuche. Die Versuche über die Neutralisation der Phosphorsäure sind die folgenden:

No.		T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
158	(Na Aq, $\frac{1}{3}$ P Aq)	18°,5	19°,265	18°,755	21°,076	1889c	$\frac{1}{6}$	11343c
159		18,5	19,215	18,735	21,044	1892		
160	(Na Aq, $\frac{1}{2}$ P Aq)	18,5	18,690	18,712	21,172	2256	$\frac{1}{6}$	13539
161		18,5	18,865	18,705	21,257	2257		
162	(Na Aq, P Aq)	18,7	18,540	18,310	21,142	2472	$\frac{1}{6}$	14829
163		18,7	18,570	18,350	21,176	2471		
164	(Na Aq, 2P Aq)	18,8	18,485	18,580	19,865	1217	$\frac{1}{12}$	14658
165		18,8	18,520	18,545	19,875	1226		

ad	No. 158	No. 159	No. 160	No. 161	No. 162	No. 163	No. 164	No. 165
t_1	21°,035	21°,035	21°,155	21°,245	21°,130	21°,170	19°,865	19°,875
t_2	21,060	21,030	21,155	21,240	21,125	21,165	19,865	19,875
t_3	21,055	21,020	21,145	21,230	21,115	21,155	19,865	19,875
t_4	21,045	21,015	21,135	21,220	21,105	21,150		
t_5	21,040	21,005	21,130	21,215	21,100	21,145		
t_6	21,030	21,000	21,120	21,205	21,090	21,140		

In allen diesen Versuchen ist $a = b = 450$ Gr., $p = 13$ Gr. und $q = 0$. Die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450}q.$$

Digitized by Google

Es enthielt der eine Behälter des Calorimeters die Phosphorsäure und der andere das Natron gelöst in 450 Gr. Wasser. Die Concentration der Phosphorsäurelösung war demnach in den Versuchen No. 158 bis 159 $\dddot{P} + 900\dot{H}$, in No. 160 bis 161: $\dddot{P} + 600\dot{H}$ und in den übrigen $\dddot{P} + 300\dot{H}$. Die Concentration der Natronlösung war in den Versuchen No. 158 bis 163: $\dot{Na} + 300\dot{H}$ und in den beiden letzten $\dot{Na} + 600\dot{H}$.

An diese Versuche reiht sich der folgende, in welchem drei-basisches phosphorsaures Natron mit 3 Aeq. Natron versetzt wurde:

$(\dot{Na}^3\,\dddot{P}\,Aq,\ \dot{Na}^3\,Aq)$

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
166	450	19,2 19,3	19,655 19,470	19,420 19,360	19,610 19,490	69 70	$\frac{1}{18}$	1251[c]

Die Berechnung geschieht wie oben. Aus diesem Versuche, in Verbindung mit den Versuchen No. 158 bis 159, resultirt

$$(\dot{Na}\,Aq,\ \tfrac{1}{6}\dddot{P}\,Aq) = \tfrac{1}{2}(\dot{Na}\,Aq,\ \tfrac{1}{3}\dddot{P}\,Aq) + \tfrac{1}{6}(\dot{Na}^3\,\dddot{P}\,Aq,\ \dot{Na}^3\,Aq)$$
$$= 5671^c + 209^c = 5880^c.$$

Die Versuche zur Bestimmung der Avidität der Phosphorsäure sind die Folgenden:

$(\dot{Na}\,\ddot{S}\,Aq,\ \beta\dddot{P}\,Aq)$

No.	β	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
167	$\frac{1}{2}$	22,2 22,2	22,295 22,180	22,220 22,085	22,155 22,030	− 93[c] − 93	$\frac{1}{6}$	−558[c]
168	1	21,0 21,0	21,800 21,725	20,845 20,845	21,175 21,145	−128 −122	$\frac{1}{6}$	−750

$(\dot{Na}\,\dddot{P}^\beta\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq)$

169	1	19,6 19,6	19,025 19,085	19,548 19,495	19,300 19,300	10 6	$\frac{1}{12}$	96
170	$\frac{1}{2}$	19,7 20,0	19,080 19,095	19,840 19,835	19,610 19,610	132 127	$\frac{1}{12}$	1554

Digitized by Google

In allen Versuchen ist $a = b = 450$ Gr., $p = 13$ Gr. und $q = 0$; die Berechnung geschieht wie oben.

3. Die Arsensäure.

Die Arsensäure hat die gröfste Aehnlichkeit mit der Orthophosphorsäure in allgemeiner chemischer, wie auch in krystallographischer Beziehung; eine Mehrzahl von arsensauren Salzen haben eine den phosphorsauren Salzen ganz entsprechende Zusammensetzung und sind mit diesem isomorph. Man konnte defshalb erwarten, dafs die Arsensäure auch in thermischer Beziehung mit der Phosphorsäure eine grofse Uebereinstimmung zeigen würde, und der Versuch hat diese Vermuthung völlig gerechtfertigt.

Die calorimetrische Untersuchung der Arsensäure wurde ganz in derselben Weise wie die entsprechenden mit der Phosphorsäure angestellt; es wurde in den verschiedenen Versuchen die Reaction von 1 Aeq. Natron auf $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Molecüle Arsensäure bestimmt. Wie bei der Phosphorsäure bezeichne ich mit 1 Molecül Arsensäure das Gewicht, welches die Formel AsO^5 ausdrückt. Die Resultate der Versuche No. 171 bis 180 stelle ich gleich mit den entsprechenden der Phosphorsäure zusammen; es ist dann:

β	$(\dot{N}a\,Aq, \beta\,\dddot{A}s\,Aq)$	$(\dot{N}a\,Aq, \beta\,\dddot{P}e\,Aq)$
$\frac{1}{6}$	6233^c	5880^c
$\frac{1}{3}$	11972	11343
$\frac{1}{2}$	13778	13539
1	14994	14829
2	14724	14658

Die Tabelle enthält die Wärmeentwicklung, welche eintritt, wenn 1 Aeq. Natron mit wachsenden Mengen Arsensäure oder Phosphorsäure neutralisirt wird. Es geht daraus hervor, dafs die Wärmeentwicklung in beiden Fällen ein ganz analoges Verhalten zeigt; sie steigt anfangs fast proportional mit der Säuremenge, bis diese $\frac{1}{3}$ Molecül beträgt; von hier an wird der Zuwachs geringer bis das Maximum eintritt,

Digitized by Google

wenn 1 Molecül der Säure auf 1 Aeq. Natron reagirt. Wird demnach die Säuremenge gröfser als 1 Molecül, so tritt in beiden Fällen eine geringere Neutralisationswärme hervor. Auch in numerischer Beziehung zeigt sich eine grofse Uebereinstimmung, nur sind die Zahlen für die Arsensäure durchgehend etwas gröfser als für die Orthophosphorsäure.

Vergleichen wir die Wärmeentwicklungen, berechnet für 1 Molecül der Säure bei steigender Natronmenge, so zeigt sich eine ähnliche Uebereinstimmung; es ist nämlich:

α	$(\alpha \dot{N}a\,Aq, \dddot{A}s\,Aq)$	$(\alpha \dot{N}a\,Aq, \dddot{P}c\,Aq)$
$\frac{1}{2}$	7362e	7329e
1	14994	14829
2	27580	27078
3	35916	34029
6	37400	35280

Die Arsensäure und die Orthophosphorsäure zeigen demnach in Beziehung auf den Gang der Neutralisation ein ganz analoges Verhalten, wie auch zu erwarten war.

Ich gebe jetzt das Detail der hierher gehörigen Untersuchungen. Die Arsensäure war aus sublimirter arseniger Säure durch Oxydation mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure dargestellt; sie war vollständig frei von Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure. Die Stärke der Lösungen wurde mittelst Eisen in der Art bestimmt, dafs eine gewogene Menge Eisen, durch reine Salpetersäure gelöst, mit einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Lösung gemischt, eingedampft und geglüht wurde. Die Methode ist sehr scharf und den üblichen weit vorzuziehen. Die Stärke der verwendeten Lösungen war $\dddot{A}s + 400\dot{H}$ und $\dot{N}a + 200\dot{H}$, nur in den Versuchen No. 179 bis 180 war die Natronlösung $\dot{N}a + 400\dot{H}$ und in den Versuchen No. 171 bis 172 die Säurelösung $\dddot{A}s + 800\dot{H}$.

Digitized by Google

No.		a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
171	($\dot{N}a$ Aq, $\frac{1}{6}$ $\dddot{As}$ Aq)	$\dddot{As}$ 360	$\dot{N}a$ 540	18°,7	18°,585	18°,410	20°,525	1868c	$\frac{3}{10}$	6233c
172				18,7	18,730	18,530	20,659	1872		
173	($\dot{N}a$ Aq, $\frac{1}{3}$ $\dddot{As}$ Aq)	360	540	18,8	18,730	19,290	23,013	3596	$\frac{3}{10}$	11972
174				18,8	18,745	19,312	23,022	3587		
175	($\dot{N}a$ Aq, $\frac{1}{2}$ $\dddot{As}$ Aq)	450	450	18,9	18,713	18,285	22,275	3447	$\frac{1}{4}$	13790
176				18,7	18,845	18,335	22,367	3448		
177	($\dot{N}a$ Aq, $\dddot{As}$ Aq)	$\dot{N}a$ 300	$\dddot{As}$ 600	19,1	18,845	18,250	21,189	2502	$\frac{1}{6}$	14994
178				19,0	18,900	18,590	21,429	2496		
179	($\dot{N}a$ Aq, 2 $\dddot{As}$ Aq)	300	600	18,0	18,100	17,910	19,315	1228	$\frac{1}{12}$	14724
180				18,3	18,202	17,950	19,373	1226		

Die Temperaturen t_c sind nach den folgenden einzelnen Beobachtungen auf die oben angegebene Art berechnet.

ad	No. 171	No. 172	No. 173	No. 174	No. 175	No. 176	No. 177	No. 178
t_1	20°,510	20°,645	23°,000	23°,020	22°,255	22°,350	21°,180	21°,415
t_2	510	645	22,985	005	245	340	172	412
t_3	505	640	965	22,990	235	325	160	405
t_4	495	635	950	970	220	312	150	400
t_5	485	630	940	955	205	300	142	390
t_6	480	620	925	940	195	285	135	380

Digitized by Google

Es ist in allen Versuchen $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 10^c$. Die Berechnung der Versuche geschah nach der schon mehrmals gegebenen Formel.

4. Die Paraphosphorsäure.

Die Paraphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure ist bekanntlich eine zweibasische Säure, die durch Glühen des orthophosphorsauren Natrons entsteht. Die für diese Untersuchung verwendete Säure wurde aus paraphosphorsaurem Natron durch Präcipitation mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt. Die Stärke der Lösung wurde, wie oben mitgetheilt, durch Eisen ermittelt. Die unten als No. 181 bis 184 mitgetheilten Versuche haben folgende Resultate gegeben.

β	$(\dot{N}a\,Aq, \beta\,\ddot{\dot{P}}b\,Aq)$	α	$(\alpha\,\dot{N}a\,Aq, \ddot{\dot{P}}b\,Aq)$
$\frac{1}{3}$	9080^c	$\frac{1}{2}$	7188^c
$\frac{1}{2}$	13184	1	14322
1	14322	2	26368
2	14376	3	27240

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natron durch Paraphosphorsäure steigt fast proportional der Säuremenge, bis diese $\frac{1}{2}$ Molecül gegen 1 Aeq. Natron erreicht, dann aber in weit geringerem Grade, bis das Maximum erreicht wird, wenn 1 Molecül Säure auf 1 Aeq. Natron wirkt. Der Versuch scheint wohl einen kleinen Zuwachs der Wärmeentwicklung für 2 Mol. Phosphorsäure zu geben, nämlich 3 bis 4 pro mille, aber das liegt innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler. Die zweite Columne zeigt, dafs die Wärmeentwicklung proportional der Natronmenge wächst, bis diese 1 Aeq. beträgt, dann in etwas schwächerem Grade, bis die Natronmenge 2 Aequivalente beträgt, von wo an die fernere Wärmeentwicklung nur sehr gering wird. Es ist dieses ganz das ähnliche Verhalten, was wir bei der Orthophosphorsäure und der Arsensäure gesehen haben, nur dafs hier die stärkere Wärmeentwicklung

Digitized by Google

noch beim dritten Natronaequivalente stattfindet. Der Unterschied in der Basicität der Ortho- und Paraphosphorsäure tritt demnach deutlich hervor; ich werde unten die Zahlen näher mit einander vergleichen.

Das Detail der hierher gehörigen Versuche ist folgendes:

No.		a	b	T	t_a	t_b	l_c	r	s	pro Aeq.
181	($\dot{N}a$ Aq, $\frac{1}{3}$ $\dddot{P}b$ Aq)	$\dddot{P}$ 360	$\dot{N}a$ 540	18,4°	17,045°	17,726°	18,945°	1362^c	$\frac{3}{2\,1\,0}$	9080^c
182	($\dot{N}a$ Aq, $\frac{1}{2}$ $\dddot{P}b$ Aq)	$\dot{N}a$ 450	$\dddot{P}$ 450	17,8	17,975	17,855	19,715	1648	$\frac{1}{8}$	13184
183	($\dot{N}a$ Aq, $\dddot{P}b$ Aq)	300	600	18,1 17,3	17,640 17,140	17,662 16,934	18,965 18,300	1199 1188	$\frac{1}{1\,2}$	14322
184	($\dot{N}a$ Aq, 2 $\dddot{P}b$ Aq)	300	600	18,4	17,982	17,470	18,290	599	$\frac{1}{2\,4}$	14376

Es ist in allen Versuchen $p = 0{,}7$ Gr. und $q = 10^c$. Die Concentration der Lösungen $\dddot{P}b + 800\dot{H}$ und $\dot{N}a + 400\dot{H}$, nur in dem Versuche No. 184 ist die Natronlösung $\dot{N}a + 800\dot{H}$.

Digitized by Google

5. Die Metaphosphorsäure.

Von den verschiedenen, zum Theil hypothetischen Modificationen der Metaphosphorsäure habe ich mich bei diesen Untersuchungen nur mit derjenigen beschäftigt, welche entsteht, wenn man reines Orthophosphorsäurehydrat längere Zeit einer Glühhitze aussetzt. Die Zusammensetzung der so dargestellten Säure ist bis auf einen Bruchtheil eines Procent immer dieselbe, entsprechend der Formel $HO + PO^5$. Die Zusammensetzung der Säure wurde, wie diejenige der Para- und Orthophosphorsäure, mittelst Eisen bestimmt.

Die Säure löste sich in Wasser unter schwacher Wärmeentwicklung, aber nur langsam und unter ganz charakteristischen Phänomenen, die theilweise schon früher beobachtet worden sind. Die geschmolzene Säure wurde vom Platintiegel, in welchem sie geschmolzen war, in flache Platinschalen ausgegossen, um sie in eine für das Auflösen geeignete Form zu erhalten. Nachdem die Säure erkaltet war, wurden die Platinschalen mit der Säure in ein Gefäfs mit einer reichlichen Wassermenge gestellt. Es begann dann gleich ein ganz eigenthümliches Phänomen, indem die Säure unter starkem Knistern nach und nach in lauter kleine Flittern zersprang, die in der Flüssigkeit stundenlang herumschwammen, bevor sie sich ganz lösten. Nimmt man die Schale mit der Säure aus dem Wasser heraus, so zeigt sich die Oberfläche der Säure weich und uneben, und es schleudert die Masse kleine Splitter weit umher. Die vollständige Lösung, selbst von ganz dünnen Schichten der Säure, erfordert doch immer mehrere Stunden. Bei der zur Lösung verwendeten Wassermenge stieg die Temperatur der Lösung nie über einige Grade.

Das Verhalten der Säure bei der Neutralisation wurde auf gewöhnliche Weise ermittelt, indem 1 Molecül der Säure mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aequivalenten Natron zusammengebracht und die Wärmeentwicklung bestimmt wurde. Die erste Versuchsreihe gab ein ganz unerwartetes Resultat, indem die

Digitized by Google

Wärmeentwicklung für $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aequivalente Natron folgende Werthe zeigte:

7056^c 14400^c 21310^c.

Wäre die Säure eine einbasische gewesen, so würde, nach Allem was ich bis jetzt gefunden hatte, die Wärmeentwicklung der Natronmenge proportional wachsen, bis diese 1 Aeq. gegen 1 Molecül der Säure beträgt, dann aber sich nicht wesentlich verändern, wenn die Natronmenge steigt. In den angeführten Versuchen ist die Neutralisationswärme 14400^c, aber ein zweites Aequivalent Natron bringt noch 6910^c hervor. Es nähert sich die Säure demnach sehr der Pyrophosphorsäure.

Es war dieses ein gar zu unwahrscheinliches Verhalten, und ich wiederholte daher die Versuche mit einer aufs neue dargestellten Säure; es war aber keine Uebereinstimmung zu erhalten aufserhalb der beiden ersten Zahlen. Ich theile hier die ganze Reihe von Beobachtungen mit, von welcher jede Reihe mit einer aufs Neue dargestellten Säure angestellt worden ist, und die mir sehr viel Zeit geraubt haben.

α =	$\frac{1}{2}$	1	2	3
(α $\dot{Na}$ Aq, $\ddot{\dot{P}}$ Aq)	7104^c	14376^c	16384^c	16500^c
		14532	17600	
		14508	18288	
	6996	14508	18584	
	7056	14400	21310	
		14560	21492	
	7128	14628	24816	
		14580	26736	33660
Mittel	7071^c	14511^c		

Während die Gröfsen in der ersten und zweiten Columne gut unter sich übereinstimmen, ist durchaus keine Uebereinstimmung in den Zahlen der dritten Columne, obgleich eine Säure von derselben Zusammensetzung ($HO + PO^5$) in allen Fällen zur Untersuchung benutzt wurde. Es zeigte sich im Laufe dieser Untersuchung, dafs diese grofse Abweichungen darin ihre Ursache haben, dafs die Metaphosphorsäure selbst in sehr verdünnten Lösungen

Digitized by Google

in einer steten Umwandlung begriffen ist, so dafs nach und nach die zwei- und dreibasische Modificationen der Phosphorsäure gebildet werden. Defshalb zeigen die Zahlen der dritten Columne eine sehr verschiedene Gröfse; in der ersten Versuchsreihe, wo die Versuche kurz nach dem Auflösen der Phosphorsäure in Wasser gemacht wurden, ist die Zahl für 2 Aeq. Natron am kleinsten ausgefallen, nämlich um 2000^{e} gröfser als die Neutralisationswärme. Die folgenden Versuchsreihen zeigen alle Abstufungen bis zur Pyrophosphorsäure hinauf, und in dem letzten Versuch ist die Säure fast ganz in Hydro- oder dreibasische Säure umgewandelt. Die Säure, welche für diese letzte Versuchsreihe angewandt wurde, ist ganz dieselbe wie diejenige, welche für die dritte Versuchsreihe angewandt wurde; es ist nur ein Unterschied in der Art und Weise, wie die Lösung der Säure dargestellt wurde. Die geschmolzene Metaphosphorsäure wurde in zwei Platinformen ausgegossen; der eine Theil der Säure wurde nach dem Erkalten auf angegebene Weise in Wasser gelöst und gab die Zahlen 14508 und 18288; der andere Theil der geschmolzenen Säure wurde aber in einer feuchten Atmosphäre dem allmählichen Zerfliefsen überlassen, was in zwei Tagen beendet war, und dann, in Wasser gelöst, der calorimetrischen Untersuchung unterworfen; es wurden gefunden die Zahlen der letzten Reihe: 14580 — 26736 — 33660; die Säure war demnach fast ganz in dreibasische Säure umgewandelt.

Es geht aus diesen Untersuchungen aufs deutlichste hervor, dafs *die Metaphosphorsäure in gelöstem Zustande eine äufserst starke Zersetzbarkeit zeigt.* Man wird sich dadurch leicht viele Anomalien erklären können, welche die aus der glasigen Phosphorsäure dargestellten Lösungen zeigen, denn eine solche Lösung kann alle Modificationen der Phosphorsäure enthalten, selbst wenn sie keiner über 25^{0} steigenden Temperatur ausgesetzt gewesen ist. Nur wenn diese Umwandlung der Metaphosphorsäure eine bedeutende Gröfse erreicht hat, läfst sie sich durch die unvollständigen analy-

Digitized by Google

tischen Kennzeichen nachweisen; im Calorimeter aber zeigt sich leicht und genau die stufenweise Umwandlung.

Aus diesen Untersuchungen geht aber zugleich hervor, dafs 1 Molecül Metaphosphorsäure 1 Aeq. Natron sättigt; und dafs die Wärmeentwicklung bei der Neutralisatiou folgende ist:

$$(\tfrac{1}{2}\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ \mathrm{Aq},\ \ddot{\dot{\mathrm{P}}}_{\mathrm{a}}\ \mathrm{Aq}) = 7104^{\mathrm{c}}$$

$$(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ \mathrm{Aq},\ \ddot{\dot{\mathrm{P}}}_{\mathrm{a}}\ \mathrm{Aq}) = 14376.$$

Dagegen läfst sich die Wärmeentwicklung bei der Reaction von 1 Molecül Phosphorsäure auf 2 Aeq. Natron nicht genau angeben, aber es läfst sich setzen

$$(2\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ \mathrm{Aq},\ \ddot{\dot{\mathrm{P}}}_{\mathrm{a}}\ \mathrm{Aq}) < 16384^{\mathrm{c}}.$$

Von den vielen mit der Metaphosphorsäure angestellten Versuchen werde ich nur das Detail derjenigen mittheilen, welche mit möglichst unveränderter Säure angestellt sind.

Digitized by Google

No.		a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
185	($\frac{1}{2}$ $\dot{Na}$ Aq, $\ddot{\dot{P}}_a$ Aq)	$\dot{Na}$ 300	$\ddot{\dot{P}}$ 600	18,4	18,130	17,280	18,202	592^c	$\frac{1}{12}$	7104^c
186	($\dot{Na}$ Aq, $\ddot{\dot{P}}_a$ Aq)	300	600	18,3	18,000	17,470	18,955	1198	$\frac{1}{15}$	14376
187	(2 $\dot{Na}$ Aq, $\ddot{\dot{P}}_a$ Aq)	450	450	18,0	18,305	17,525	19,025	1024	$\frac{1}{16}$	16384
188	(3 $\dot{Na}$ Aq, $\ddot{\dot{P}}_a$ Aq)	$\ddot{\dot{P}}$ 360	$\dot{Na}$ 540	17,8	17,282	17,910	18,560	825	$\frac{1}{20}$	16500

Es ist in allen Versuchen $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 10^c$. Die Concentration der Lösung ergiebt sich aus den obigen Zahlen; sie war $\dot{Na} + 400\dot{H}$ und $\ddot{\dot{P}} + 800\dot{H}$; nur im Versuch No. 185 ist die Natronlösung $\dot{Na} + 800\dot{H}$.

Digitized by Google

Die drei Modificationen der Phosphorsäure und die Arsensäure zeigen eine merkwürdige Uebereinstimmung, die hervorgehoben zu werden verdient. In der nachfolgenden Tabelle habe ich die Wärmeentwicklung eines Molecüls der Säure bei steigender Natronmenge in runden Zahlen angegeben. Es bezeichnen die Zahlen Hunderte von Wärmeeinheiten und die beiden Punkte hinter der Zahl vertreten demnach die beiden letzten Ziffern, welche stets als unsicher zu betrachten sind. Eine Zahl wie 71·· bedeutet demnach 7100 Calorien, und die Genauigkeit der Versuche giebt, dafs die wahre Zahl nicht um eine Einheit von dieser verschieden ist, folglich jedenfalls zwischen 70·· und 72·· liegt; bei den gröfseren Zahlen können die Abweichungen 1 Proc. betragen.

$(\alpha \dot{N}a\ Aq,\ Q\ Aq)$

α =	$\frac{1}{2}$	1	2	3	6
Q					
1 Mol. Metaphosphorsäure	71··	144··	164··		
» Paraphosphorsäure	72	143	264	272··	
» Orthophosphorsäure	73	148	271	340	353 ·
» Arsensäure	74	150	276	359	374

Die Neutralisationswärme der vier Säuren steigt fast proportional der Natronmenge bis diese 1 Aeq. gegen 1 Molecül der Säure beträgt, und die Zahlen für die verschiedenen Säuren weichen nur wenig von einander ab. Ist die Natronmenge bis auf 2 Aequivalente gestiegen, so trennt sich die Metaphosphorsäure vollständig von den übrigen Säuren, indem das zweite Aequivalent Natron nur eine geringe Wärmeentwicklung [1]) zeigt, woraus der einbasische Charakter dieser Säure hervorgeht. Die übrigen drei Säuren zeigen aber annähernd dieselbe Wärmeentwicklung-

1) Wie ich schon oben angegeben habe, ist der durch den Versuch für die Reaction der Metaphosphorsäure auf 2 Aeq. Natron gefundene Werth, wegen der theilweisen Umwandlung dieser Säure, etwas zu hoch.

Digitized by Google

Bei 3 Aeq. Natron gegen 1 Molecül Säure trennt sich die Paraphosphorsäure von den beiden übrigen; denn bei dieser Säure ist die Wärmeentwicklung für das dritte Aequivalent Natron nur gering, während die Orthophosphorsäure und die Arsensäure mit dem dritten Aequivalent Natron noch eine bedeutende Wärmeentwicklung geben. Die Orthophosphorsäure und die Arsensäure aber folgen einander als dreibasische Säuren soweit der Versuch sich erstreckt; nur sind die Zahlen für die Arsensäure durchgehend etwas gröfser als diejenigen für die Orthophosphorsäure.

Die von Favre und Silbermann erhaltenen Resultate über die Neutralisationswärme der Phosphorsäure stimmen durchaus nicht mit den meinigen überein. Es scheint keine Bestimmung der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Orthophosphorsäure mittelst Natron gemacht zu seyn; für die beiden anderen Modificationen der Säure sind folgende Werthe angegeben [1]).

(Na Aq, P Aq)

P	Favre und Silbermann	Thomsen	Differenz
Metaphosphorsäure	15407	14376	1031^c oder 7 Proc.
Paraphosphorsäure	15655	14322	1333 » 9 »

Aehnliche grofse Fehler in den von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen über die Neutralisationswärme der Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure habe ich schon in den früheren Abschnitten besprochen.

6. Die phosphorige Säure.

Meine Untersuchungen über die phosphorige Säure haben ein ganz besonderes Interesse dadurch, dafs sie über die Natur und Basicität dieser Säure eine völlig bestimmte Auskunft geben. Bekanntlich bildet die phosphorige Säure ein

1) *Ann. d. chim. et de phys. III, Vol.* 37, *p.* 494.

Digitized by Google

krystallinisches Hydrat mit 3 Aeq. Wasser, aber die Salze enthalten nur 2 Aeq. Basis und wenigstens 1 Aeq. Wasser. In der Sprechweise der neueren Chemie ist die phosphorige Säure eine dreiatomige und zweibasische Säure. Die Bibasicität der phosphorigen Säure hat sich durch meine Versuche aufs Vollkommenste erwiesen. Es wurden auf gewöhnliche Art die Neutralisationsverhältnisse durch Zusammenbringen von Lösungen der Säure und des Natrons bestimmt und zwar wurde ein Molecül phosphorige Säure (PO^3) mit $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 3 Aequivalenten Natron zusammengebracht. Die Resultate dieser unten als No. 189 bis 192 mitgetheilten Versuche sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten.

α	$(\dot{N}a\,Aq,\ \alpha\dddot{P}\,Aq)$	β	$(\beta\dot{N}a\,Aq,\ \dddot{P}\,Aq)$
2	14856^c	$\frac{1}{2}$	7428^c
1	14832	1	14832
$\frac{1}{2}$	14184	2	28368
$\frac{1}{3}$	9647	3	28940

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der phosphorigen Säure steigt demnach fast proportional mit der Menge des Natrons, bis diese 2 Aeq. beträgt gegen 1 Molecül Säure; eine Vermehrung der Natronmenge über 2 Aeq. verändert die Wärmeentwicklung nur höchst unbedeutend, etwa 2 Proc. Umgekehrt steigt die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge, bis diese $\frac{1}{2}$ Molecül gegen 1 Aeq. Natron beträgt, und eine Vermehrung der Säuremenge über $\frac{1}{2}$ Molecül vermehrt die Wärmeentwicklung nur höchst unbedeutend, etwa 4 Proc. Es geht hieraus ganz bestimmt hervor, dafs das Molecül der phosphorigen Säure nur 2 Aeq. Natron zu sättigen vermag.

Die für diese Untersuchungen verwendete phosphorige Säure war aus Phosphorchlorür durch Zersetzung mit Wasser und Verdampfen der gebildeten Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Der Rest erstarrte vollständig zu einer harten strahligen Krystallmasse, die völlig frei von Chlorwasserstoffsäure war. Die Analyse dieser Krystalle zeigte auf einen

Digitized by Google

Bruchtheil eines Procents eine Zusammensetzung, welche der Formel $3HO + PO^5$ entspricht. Das Detail der Versuche ist folgendes:

No.		a	b	T	t_a	t_b	t_e	r	s	pro Aeq.
		$\dot{Na}$	$\dddot{P}$	°	°	°	°			
189	($\frac{1}{2}\dot{Na}$ Aq, $\dddot{P}$ Aq)	300	600	17,7 17,6	18,278 18,355	17,455 17,490	18,400 18,445	621^c 617	$\frac{1}{12}$	7428^c
190	($\dot{Na}$ Aq, $\dddot{P}$ Aq)	300	600	17,9 17,9	18,305 18,225	17,348 17,305	19,015 18,960	1236 1236	$\frac{1}{12}$	14832
191	(2$\dot{Na}$ Aq, $\dddot{P}$ Aq)	450	450	17,9 17,9	18,212 17,900	17,243 16,880	19,665 19,328	1778 1778	$\frac{1}{16}$	28448
192	(3$\dot{Na}$ Aq, $\dddot{P}$ Aq)	$\dddot{P}$ 360	$\dot{Na}$ 540	17,6 17,5	17,610 17,570	18,075 18,075	19,480 19,460	1454 1440	$\frac{1}{20}$	28940

In allen Versuchen ist $p = 9{,}7$ Gr und $q = 10^c$. Die Berechnung geschah nach der schon öfters angegebenen Formel.

Digitized by Google

7. Die unterphosphorige Säure.

Die unterphosphorigen Salze enthalten bekanntlich stets die Bestandtheile zweier Molecüle Wasser, die sich nicht durch eine Basis ersetzen lassen; die empirische Formel der unterphosphorigen Säure ist $3HO + PO$, aber die Säure ist einbasisch, und die rationelle Formel ist defshalb $HO + PH^2O^3$. Der einbasische Charakter der Säure hat sich auch ganz bestimmt durch die thermo-chemische Untersuchung herausgestellt; es hat sich aber zugleich ein wesentlicher Unterschied in der Gröfse der Affinität des Natron zur unterphosphorigen Säure einerseits und den übrigen Säuren des Phosphors andererseits herausgestellt; die Neutralisationswärme der unterphosphorigen Säure ist nämlich bedeutend gröfser als diejenigen der vorhergehenden Säuren.

Durch Neutralisation von 1 Molecül unterphosphoriger Säure mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aeq. Natron werden folgende Wärmemengen entwickelt:

α	$(\alpha \dot{N}a\,Aq, \dot{P}\,Aq)$
$\frac{1}{2}$	7695^c
1	15160
2	15275

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dafs die Wärmeentwicklung der Natronmenge proportional ist, bis diese 1 Aeq. gegen 1 Molecül unterphosphoriger Säure beträgt, und dafs ein fernerer Zusatz von Natron ohne bemerkenswerthe Wirkung ist. Es zeigt dieses demnach deutlich, dafs die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure ist. — Das Detail der hieher gehörigen Versuche ist folgendes:

Digitized by Google

No.		a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
193	($\frac{1}{2}\dot{N}a$ Aq, $\dot{P}$ Aq)	$\dot{N}a$ 400	$\dot{P}$ 500	17°,5	17°,435	16°,926	18°,080	855c	$\frac{1}{9}$	7695c
194	($\dot{N}a$ Aq, $\dot{P}$ Aq)	400	500	18,1 18,0	18,575 18,285	17,467 16,930	19,805 19,360	1692 1677	$\frac{1}{9}$	15160
195	2($\dot{N}a$ Aq, $\dot{P}$ Aq)	$\dot{P}$ 346,2	$\dot{N}a$ 553,8	17,1 17,3	17,175 17,363	17,295 17,327	18,530 18,628	1172 1178	$\frac{1}{13}$	15275

Es ist $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 10^r$. Die Concentration der Flüssigkeiten ist $\dot{N}a + 400\dot{H}$ und $\dot{P} + 500\dot{H}$; nur in dem Versuch No. 193 ist die Natronlösung $\dot{N}a + 800\dot{H}$.

Digitized by Google

Die *Hauptresultate des vorliegenden Abschnitts* meiner thermo-chemischen Untersuchungen über die besprochenen sieben Säuren des Stickstoffs, Phosphors und Arsens lassen sich folgendermaafsen ausdrücken:

1) Die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Natrons auf die Salpetersäure, die Arsensäure und die fünf Säuren des Phosphors ist in abgerundeten Zahlen folgende.

(α Na Aq, Q Aq)

α =	$\frac{1}{2}$	1	2	3	6
Q = 1 Mol.					
Unterphosphorige Säure	77··	152··	153··		
Phosphorige Säure	74	148	284	289··	
Arsensäure	74	150	276	359	374··
Orthophosphorsäure	73	148	271	340	353
Paraphosphorsäure	72	143	264	272	
Metaphosphorsäure	71	144	164		
Salpetersäure	68	136	136		

Die Zahlen bezeichnen Hunderte von Calorien, was durch die beiden Punkte hinter der Zahl angedeutet wird, und die Genauigkeit der Zahlen ist ein Procent.

2) Wird ein Molecül der verschiedenen Säuren mit Natron gesättigt, so ist die Wärmeentwicklung der Natronmenge proportional, bis diese 1 Aeq. beträgt. Sie ist am kleinsten für die Salpetersäure (136··) und am gröfsten für die unterphosphorige Säure (152··).

3) Uebersteigt die Natronmenge 1 Aequivalent, so tritt der verschiedene Charakter der Säuren hervor. Bei den einbasischen Säuren: Salpetersäure, unterphosphorige Säure und Metaphosphorsäure [1]) entsteht durch das zweite Aequivalent Natron nur eine höchst unbedeutende Wärmetönung. Bei den übrigen Säuren bringt

1) Wie schon oben angegeben, ist diese Zahl für die Metaphosphorsäure etwas zu hoch.

Digitized by Google

aber das zweite Aequivalent Natron eine bedeutende Wärmeentwicklung hervor, die doch nicht die Gröfse derjenigen des ersten Aequivalentes erreicht. Am geringsten ist der Unterschied bei der phosphorigen Säure, wo das erste und zweite Aequivalent Natron 148·· und 136·· hervorbringt; der Unterschied ist demnach 12··. Bei den übrigen drei Säuren beträgt der Unterschied 22·· bis 25··. Steigt die Natronmenge bis 3 Aeq., dann tritt der Unterschied zwischen den zweibasischen Säuren, phosphorige Säure und Paraphosphorsäure, und den dreibasischen, Orthophosphorsäure und Arsensäure, deutlich hervor, indem die ersten mit dem dritten Aequivalent Natron nur 5·· und 8·· entwickeln, während die letzten 69·· und 83·· entwickeln. Eine Vermehrung der Natronmenge über 3 Aeq. hinaus giebt bei den beiden letztgenannten Säuren noch immer eine Vermehrung der Wärmeentwicklung, bezugsweise 13·· und 15··.

4) Wird die Wärmeentwicklung bei der Reaction von 1 Aeq. Natron auf verschiedene Mengen der genannten Säuren berechnet, dann erhalten wir folgende ebenfalls abgerundete Zahlen:

(Na Aq, α Q Aq)

	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2
$Q = 1$ Mol.					
Unterphosphorige Säure			76··	152··	154··
Phosphorige Säure		96··	142	148	149
Arsensäure	62··	120	138	150	147
Orthophosphorsäure	59	113	135	148	147
Paraphosphorsäure		91	132	143	144
Metaphosphorsäure			82 [1])	144	142
Salpetersäure			68	136	136

1) Wie ich schon oben angegeben habe ist diese Zahl etwas zu hoch.

Digitized by Google

In Worten lassen sich diese Zahlen folgendermaafsen ausdrücken: *a*) wenn Natron mit dieser Säure neutralisirt wird, steigt die Wärmemenge mit der Menge der Säure bis diese 1 Molecül gegen 1 Aeq. Natron beträgt. Eine Vermehrung der Säuremenge über 1 Molecül hinaus bringt keine bemerkenswerthe Veränderung in der Wärmeentwicklung hervor. *b*) die bei der Neutralisation entwickelte Wärmemenge steigt proportional der Säuremenge, bis diese bei den einbasischen Säuren 1 Molecül, bei den zweibasischen $\frac{1}{2}$ Molecül, und bei den dreibasischen $\frac{1}{3}$ Molecül beträgt; von diesem Punkte an steigt die Wärme in geringerem Grade als vorher. *Durch dieses letzte Phänomen entfernen die mehrbasischen Säuren das Phosphor und Arsen sich ganz und gar von der Mehrzahl der übrigen mehrbasischen Säuren*, worüber ich später berichten werde.

5) Die *Avidität* der Orthophosphorsäure ist 0,24 oder etwa die Hälfte derjenigen der Schwefelsäure und etwa ein Viertel derjenigen der Chlorwasserstoffsäure. Die Phosphorsäure ist demnach in wäfsriger Lösung eine schwache Säure.

Kopenhagen im December 1869.

V. *Fortgesetzte Untersuchungen über Flüssigkeitsketten; von Jakob Worm Müller aus Christiania.*

Als ich meine Arbeit »*Untersuchungen über Flüssigkeitsketten, Beiträge zur Physik, Physiologie und Chemie, Erste Abtheilung, Leipzig* 1869, herausgab, hoffte ich bald die Fortsetzung derselben geben zu können. Da es mir jedoch einstweilen wegen physiologischer Studien an Zeit gebricht

Digitized by Google

die Untersuchungen vollständig durchzuführen, so will ich die bisher gewonnenen Ergebnisse veröffentlichen und beschränke mich hinsichtlich der Erörterung nur auf das Allernöthigste.

§. 1.

Einleitung. Untersuchungsmethode.

Die Gründe, warum die früheren Beobachter die Gesetze der Stromesrichtung und der Gröfse der E. K. der Flüssigkeitsketten nicht ermittelt haben, sind:

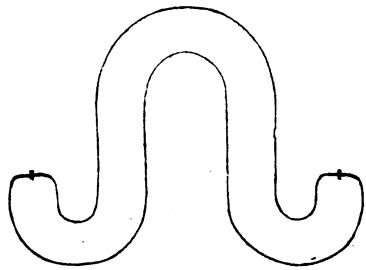
1) Mangel entsprechender Vorrichtungen um die Diffusion zu beschränken. Die Flüssigkeiten dürfen nicht durch eine Scheidewand (Pergamentpapier oder thierische Membran) getrennt werden, weil diese selbst elektromotorisch wirkt. Diefs ist leicht nachzuweisen. Verbindet man zwei Gefäfse, welche mit derselben Lösung z. B. Zinkvitriollösung (1,350 spec. G.) gefüllt sind und mit den Leitungsdrähten einer Boussole in Verbindung stehen, mit einander durch eine mit z. B. $\frac{2}{3}$ Proc. Kochsalzlösung gefüllte Röhre, so entsteht bei dieser symmetrischen Anordnung, mag man Verbindungsröhren mit den verschiedensten Oeffnungen (die eine Oeffnung klein, die andere grofs) anwenden, kein Strom. Wenn man aber die *eine* Oeffnung der Verbindungsröhre mit Schweinsblase oder Pergamentpapier zudeckt, so entsteht ein Strom, welcher von der Zinkvitriollösung durch die Membran zur Kochsalzlösung geht, dessen EK in meinen Versuchen bei Schweinsblase etwa 0,01 D., bei Pergamentpapier 0,002 bis 0,003 D. war. Will man also das elektromotorische Verhalten der Flüssigkeiten gegen einander prüfen, so mufs man sie in *unmittelbare* Berührung bringen. Die Berührungsfläche der Flüssigkeiten darf keine breite seyn, weil bei leicht diffusiblen Flüssigkeiten nachtheilige Folgen der Vermischung sich sehr bald geltend machen. Das Territorium der Diffusion mufs möglichst beschränkt seyn; die Flüssigkeiten müssen eine *schmale* Berührungfläche haben. Zu dem Ende habe ich zuerst Röhren nach Fechner's Construction machen lassen, nämlich so, dafs die um-

Digitized by Google

gebogenen Schenkel bis zu capillaren Oeffnungen ausgezogen waren, aber die engen Schenkel führen einen grofsen Widerstand in den Kreis ein. Diesem Uebelstande habe ich durch Construction von Röhren (s. Fig. 1 und 2) abgeholfen, welche überall denselben Durchmesser haben.

Fig. 1.

Fig. 2.



2) Mangel der richtigen Principien der Untersuchung.

Erstens haben die meisten Beobachter Messungen der Stromesintensität und nicht Messungen der E. K. ausgeführt. Es ist aber klar, dafs wegen des verschiedenen Widerstandes der Flüssigkeiten hier im Allgemeinen nur ein sicheres Ergebnifs erlangt werden kann, wennn man statt der Stromesstärke die E. K. mifst. Dieses zeigt sich am besten bei den Versuchsergebnissen mit destillirtem Wasser als Glied der Kette. Während einige Bestimmungen der Stromesintensität von Fechner auf fast verschwindende Kräfte der Ketten, in welche Wasser als Glied eingeschaltet wird, schliefsen lassen, so hat Emil du Bois-Reymond mit Hülfe von Bestimmungen der E. K. gefunden, dafs beim destillirten Wasser als Glied der Kette die E. K. sehr bedeutend ist. Zweitens vermifst man in den bisherigen Untersuchungen methodisch variirte Versuchspläne und eine scharfe Sichtung der gewonnenen Resultate. Es gilt hier eine scharfe Trennung zwischen den verschiedenen Gliedern der Kette zu machen und von bestimmten Gesichtspunkten aus die angestellten Messungen einer genaueren Analyse zu unterwerfen, um nach den somit gewonnenen Resultaten methodisch das Experimentalstudium fortzusetzen.

Digitized by Google

Meine Untersuchungen über Flüssigkeitsketten basiren sich auf Messungen der E. K. nach E. du Bois-Reymond's Modification der Poggendorff'schen Compensationsmethode (cfr. meine »Untersuchungen« etc. S. 16 bis 36). Als Maafskette benutzte ich einen grofsen Daniell mit möglichst reinem Material, als Nebenschliefsdraht den langen Compensator von du Bois. Der Kraftwerth jedes Theilstrichs des Nebenschliefsdrahtes (die Graduationsconstante) wurde nach der unmittelbaren Versuchsweise von du Bois bestimmt. Die Rolle der Wiedemann'schen Boussole im Mefskreise hatte 12000, im Maafskettenkreise gewöhnlich nur 12 Windungen. Der Spiegel wurde in den meisten Versuchen mittelst des Hauy'schen Verfahrens astatisch gemacht.

Die Flüssigkeiten wurden auf folgende Weise mit einander verbunden:

Eine Anzahl Porcellantiegel von etwa 4 Centimeter Tiefe und von oben 4,2, unten 1,8 Cent. Durchmesser wurde in gleiche Höhe gestellt, mit den Flüssigkeiten gefüllt und durch die beschriebenen Heberröhren mit einander verbunden. Die Heberröhren wurden mit der minder dichten der einander berührenden Flüssigkeiten gefüllt.

Der äufserste Tiegel jeder Seite enthielt concentrirte Zinkvitriollösung (1,285 sp. G.), in welche amalgamirte Zinkplatten tauchten. Neben diesen Tiegeln befand sich jederseits ein Tiegel, ebenfalls mit Zinkvitriollösung gefüllt [1]). Zwischen diesen Gefäfsen, welche die Elektrodenenden repräsentiren, folgten die mit den zu prüfenden Flüssigkeiten gefüllten Tiegel und Röhren, welche den »zu leitenden« und »erregenden« Gefäfsen im Sinne Fechner's entsprechen. Diese Bezeichnungen »zu leitende« und »erregende« Flüssigkeiten sind, wie bereits Fechner bemerkt hat, nicht ganz zutreffend; ich bediene mich anderer Benennungen. Ich spreche von »*Gliedern*« der Flüssigkeitsketten; Fechner's »zu leitende« Flüssigkeiten werde ich »*das Endglie-*

1) Dieses geschah, um etwaige kleine Verunreinigung der Zinkvitriollösung in diesen Zwischengefäfsen von den äufseren Gefäfsen abzuhalten.

Digitized by Google

derpaar« aa (die Endglieder), Fechner's »erregende« Flüssigkeiten »*die Zwischenglieder*« b und β, und wenn ich in einigen Versuchen in die Mitte dieser Zwischenglieder eine besondere Flüssigkeit einschalte, dieses Glied »*das Mittelglied*« c der Kette benennen. Die Anordnung war schematisch folgende:

entweder

$$Zn \mid \underbrace{Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4} \mid \underbrace{a+a} \mid \underbrace{b+b} \mid \underbrace{\beta+\beta} \mid \underbrace{a+a} \mid \underbrace{Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4} \mid Zn$$

oder

$$Zn \mid \underbrace{Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4} \mid \underbrace{a+a} \mid \underbrace{b+b} \mid \underbrace{c+c} \mid \underbrace{\beta+\beta} \mid \underbrace{a+a} \mid \underbrace{Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4} \mid Zn$$

Die durch einen senkrechten Strich getrennten Zeichen sind die der Stoffe, welche mit einander elektromotorisch wirken. Die gemessene E. K. ist gleich der algebraischen Summe sämmtlicher Spannungen [1]), welche daher durch Pluszeichen verbunden sind. Die Richtung des Stromes ist immer von links nach rechts (durch die Flüssigkeit). $Zn \mid \underbrace{Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4} \mid a$ auf beiden Seiten heben als gleich grofs und entgegengesetzt gerichtet, selbstverständlich einander auf und werden daher zu den wirksamen Gliedern der Kette nicht gehörig in den Formeln weggelassen.

Die Prüfung der Gleichartigkeit der Vorrichtungen wurde immer sowohl vor als nach jeder Versuchsreihe angestellt; zu dem Ende wurde das Endgliederpaar durch eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Röhre verbunden, also schematisch:

$$Zn \mid \underbrace{Zn\,SO_4 + Zn\,SO_4} \mid \underbrace{a+a} \mid \underbrace{a+a} \mid \underbrace{a+a} \mid \underbrace{Zn\,SO_4\,Zn\,SO_4} \mid Zn$$

§. 2.

Die Spannungen der Flüssigkeitsketten im Allgemeinen.

Auf dem Gebiete der Flüssigkeitsketten sind im Allgemeinen folgende Fragen zu beantworten:

1) Mit »Spannung« werde ich die elektromotorische Wirkung je zweier berührender Flüssigkeiten, mit »*EK*« die gemessene Kraft der Kette bezeichnen.

Digitized by Google

Von welchen Umständen ist

1) die Stromesrichtung und

2) die Gröfse der EK abhängig?

3) Wie ist das Verhältnifs und

4) was ist die Ursache der einzelnen Spannungen?

Die vorhandene Basis dieses Studiums war höchst unvollkommen.

Nobili's, Fechner's und du Bois's Versuche zeigen, dafs die Richtung des Stromes unter gewissen Umständen vom Alkali durch die Flüssigkeit zur Säure, unter anderen Umständen umgekehrt ist.

Unter welchen Umständen geht nun der Strom in der Richtung vom Alkali zur Säure, unter welchen Umständen umgekehrt? wie grofs ist die EK unter diesen verschiedenen Verhältnissen?

In dieser Beziehung ist hauptsächlich der Einfluſs der Concentrationsveränderung der Zwischenglieder bei einem bestimmten Endgliederpaare, nämlich $\frac{3}{4}$ Proc. Kochsalzlösung von du Bois untersucht.

Aus diesen Untersuchungen lassen sich keine bestimmte Schlufsfolgerungen ziehen. Da die Vermuthung nahe lag, dafs in den von du Bois angestellten Messungen die Diffusion in erheblichem Grade sich geltend gemacht hatte, schien es mir geboten diese Versuche mittelst meiner Vorrichtungen zu wiederholen.

Meine ersten Versuche hatten den Zweck den Einfluſs der Concentrationsveränderung eines der Zwischenglieder in den von du Bois angewandten Flüssigkeitsketten auf die Stromrichtung und die Gröfse der EK zu ermitteln, um dadurch bestimmte Anhaltspunkte für die weiteren Forschungen zu gewinnen. Diese Versuche wurden mit Lösungen von kohlensaurem Kali und Milchsäure ($\bar{L}$) als Zwischenglieder und Kochsalzlösung [1]) als Endgliederpaar angestellt. Aus meinen Messungen führe ich folgende Versuchsreihen an:

1) Die Stoffe waren möglichst chemisch rein und wurden auch auf ihre Reinheit geprüft.

Digitized by Google

$\bar{L}$ concentrirt, KCO_3 constant.

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Compensatorgrade	
	Der Strom geht zur Säure.				
Na Cl $\frac{2}{3}$ Proc.	$K CO_3 + K CO_3$ ($\frac{1}{2}$ Proc.)	$\bar{L} + \bar{L}$ ($\frac{1}{2}$ Proc. V. [1])	Na Cl $\frac{2}{3}$ Proc. =	45 =	0,0075 *D.*
»	»	$\bar{L} + \bar{L}$ (1 Proc. V.)	» =	2 =	0,00033
				1,5 =	0,00025
	Der Strom geht zum Alkali (Kalisalz).				
»	$\bar{L} + \bar{L}$ (2 Proc. V.)	$K CO_3 + K CO_3$ ($\frac{1}{2}$ Proc.)	» =	24 =	0,004
				23 =	0,00383

$\bar{L}$ constant, KCO_3 concentrirt.

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Compensatorgrade	
	Der Strom geht zum Alkali (Kalisalz).				
Na Cl $\frac{2}{3}$ Proc.	$\bar{L} + \bar{L}$ (1 Proc. V.)	$K CO_3 + K CO_3$ ($\frac{1}{4}$ Proc.)	Na Cl $\frac{2}{3}$ Proc. =	23 =	0,00383
				22 =	0,00363
	Der Strom geht zur Säure.				
»	$K CO_3 + K CO_3$ ($\frac{1}{2}$ Proc.)	$\bar{L} + \bar{L}$ (1 Proc.)	» =	2 =	0,00033
				1 =	0,00017
»	$K CO_3 + K CO_3$ (1 Proc.)	»	» =	34 =	0,00567
				33 =	0,0055
»	$K CO_3 + K CO_3$ (2 Proc.)	»	» =	61 =	0,01017
				58 =	0,00967

1) D. h. dem Volumen nach.

Digitized by Google

Wir sehen aus diesen Messungen, welche nur als Vorversuche[1]) dienen sollten, dafs bei einer gewissen Concentration der Zwischenglieder ($K CO_3$ und $\bar{L}$) zwischen der constanten $\frac{2}{3}$ Proc. Kochsalzlösung eine fast stromlose Anordnung existirt, und dafs jede Verdoppelung der Concentration des einen Zwischengliedes ($K CO_3$ oder $\bar{L}$) einen Zuwachs der *EK* von einer ganz *bestimmten* Gröfse in der Richtung zu dem anderen Zwischengliede hin verursacht, dafs also bestimmte Gesetze der Stromesrichtung und der *EK* der Flüssigkeitsketten durch eine methodische Experimentaluntersuchung zu ermitteln sind.

Die regelmäfsige Stromesumkehr und die Stromlosigkeit bei bestimmten Concentrationsveränderungen des einen Zwischengliedes weisen darauf hin, dafs die Stromesrichtung und die gemessene *EK* dieser Ketten von mehreren und zugleich entgegenwirkenden Spannungen bedingt werden. Hier kommen voraussichtlich drei Spannungen in Betracht: 1) zwischen $K CO_3$ und Na Cl 2) zwischen Na Cl und $\bar{L}$ 3) zwischen $K CO_3$ und $\bar{L}$.

Es gilt daher die Richtung und die Gröfse der einzelnen Spannungen in den Flüssigkeitsketten festzustellen, um ein tieferes Verständnifs der Resultirenden (= die Richtung und die Gröfse der gemessenen *EK*) zu bekommen. Dieses Ziel würde man direct durch elektroskopische Messungen erreichen können, da aber diese bei den Flüssigkeiten mit sehr grofsen Schwierigkeiten verbunden sind, so mufs man suchen auf indirectem Wege Aufschlüsse zu erhalten.

Als Ausgangspunkt für das Studium der einzelnen Spannungen dienten einige im Juni und Juli 1868 angestellten Versuche über Thermoströme zwischen Alkalien und Säuren, Alkalien und Salzlösungen und Salzlösungen und Säuren.

1) Die Angabe des Procentgehaltes der Lösungen in diesen Vorversuchen beansprucht keine absolute Genauigkeit; der Procentgehalt war nicht wie in den folgenden Versuchen durch Titration bestimmt.

Digitized by Google

Diese Versuche hatten mir wahrscheinlich gemacht,

1) *dafs die Spannung zwischen Alkali und Säure in der geschlossenen Kette einen Strom vom Alkali durch die Berührungsstelle zur Säure hervorbringt,*
2) *dafs die Spannung zwischen Alkali und Salzlösung in der geschlossenen Kette einen Strom vom Alkali durch die Berührungsstelle zur Salzlösung hervorbringt,*
3) *dafs die Spannung zwischen Salzlösung und Säure in der geschlossenen Kette einen Strom von der Salzlösung durch die Berührungsstelle zur Säure hervorbringt.*

Ich veranschaulichte mir demgemäfs die Spannungen in der Säure Alkali-Kette schematisch auf folgende Weise:

$$KNO_6 \overset{\leftarrow}{|} \underbrace{KHO_2 + KHO_2}_{\leftarrow} \overset{\rightarrow}{|} \underbrace{HNO_6 + HNO_6}_{\rightarrow} \overset{\leftarrow}{|} KNO_6$$

Um die Richtigkeit dieser Annahmen zu prüfen, schien es mir am zweckmäfsigsten, solche Flüssigkeitsketten herzustellen, in welchen *eine* Spannung prävalirt, weil in diesem Falle die Stromesrichtung der Kette die Richtung dieser Spannung direct angiebt. Zu dem Ende war es mein Bestreben, eine Flüssigkeit ausfindig zu machen, welche als Glied der Kette eingeschaltet mit den anderen Gliedern sehr geringe Spannungen setzt. Ein solches unwirksames Glied glaubte ich in Wasser gefunden zu haben. Auf Basis der elektroskopischen Messungen von Kohlrausch (keine Ladung bei Berührung der Salpetersäure mit Wasser) und auf Basis Wild's und meiner Befunde, dafs die *EK* der Thermoströme zwischen verdünnten (Wasser) und concentrirten Lösungen eines und desselben Stoffes selbst bei grofsen Temperaturunterschieden im Allgemeinen höchst unbedeutend sind, während die *EK* der Thermoströme zwischen Lösungen verschiedener Stoffe oft eine bedeutende Gröfse erreichen, läfst sich nämlich mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit feststellen:

die Spannung zwischen irgend einer Flüssigkeit und Wasser ist in der Regel geringfügig und tritt in den Hin-

Digitized by Google

tergrund gegen diejenige der Lösungen verschiedener Stoffe.

Ich stellte daher eine grofse Anzahl solcher Flüssigkeitsketten (von Alkalien und Säuren, Alkalien und Salzlösungen, Salzlösungen und Säuren), in welchen destillirtes Wasser als Glied eingeschaltet war, her und bestimmte die Stromesrichtung (und die EK) derselben. In einigen dieser Ketten war das Wasser als Endgliederpaar, in anderen als Zwischenglied eingeschaltet, cfr. folgende Messungen:

Digitized by Google

1. Destillirtes Wasser wird als Endgliederpaar eingeschaltet.

Alkali und Säure.				$\frac{E}{k} = \frac{1}{1700}$ Cgr.		
HO frisch destillirt	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$ gesättigt (durch Eindampfen)	$HSO_4 + HSO_4$ concentrirte Schwefelsäure	HO frisch destillirt	= 820	=	0,482 *D*
»	»	$HCl + HCl$ concentrirte rauchende	»	= 810	=	0,476
»	$KHO_2 + KHO_2$	$HNO_6 + HNO_6$ rauchende	»	= 740	=	0,435

Alkali und Salzlösung.				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.		
»	$KHO_2 + KHO_2$ gesättigt (durch Eindampfen)	$KNO_6 + KNO_6$ gesättigt	»	= 830 = 825 = 810	=	0,1383 *D* 0,1375 0,135
»	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$ gesättigt	$Na\,SO_4 + Na\,SO_4$ gesättigt	»	= 810 805		0,135 0,134
»	»	$Na\,Cl + Na\,Cl$ gesättigt	»	= 695	=	0,1158
»	$KHO_2 + KHO_2$ 2 Proc.	$KCO_3 + KCO_3$ 2 Proc.	»	= 600	=	0,1

Digitized by Google

Salzlösung und Säure.

HO frisch destillirt	$\underbrace{Na\,Cl + Na\,Cl}$ gesättigt	$\underbrace{H\,Cl + H\,Cl}$ rauchende Salzsäure	HO frisch destillirt	$\frac{E}{k} = \frac{1}{2580}$ Cgr. 550	=	0,2132 *D*
»	$\underbrace{K\,NO_6 + H\,NO_6}$ gesättigt	$\underbrace{H\,NO_6 + H\,NO_6}$ rauchende Salpetersäure	»	$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr. 940	=	0,1567
»	$\underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}$ gesättigt	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}$ concentrirte Schwefelsäure	»	720	=	0,12

2. Destillirtes Wasser wird als das eine Zwischenglied eingeschaltet.

Alkali und Salzlösung.

$Na\,SO_4$ gesättigt	$\underbrace{HO + HO}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}$ gesättigt	$Na\,SO_4$ gesättigt	$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr. 910	=	0,152 *D*
Na Cl gesättigt	»	»	Na Cl gesättigt	810	=	0,135

Salzlösung und Säure.

$Na\,SO_4$ gesättigt	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}$ concentrirt	$\underbrace{HO + HO}$	$Na\,SO_4$ gesättigt	715	=	0,119
Na Cl gesättigt	$\underbrace{Cl\,H + Cl\,H}$ concentrirte rauchende	»	Na Cl gesättigt	$\frac{E}{k} = \frac{1}{3600}$ Cgr. 970	=	0,2695
$H\,SO_4$ ca. 6,5 Proc.	$\underbrace{HO + HO}$	$\underbrace{Cu\,SO_4 + Cu\,SO_4}$ gesättigt	$H\,SO_4$ ca. 6,5 Proc.	$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr. 685	=	0,114

Digitized by Google

Die Stromesrichtung in sämmtlichen Messungen [1]) stimmt mit den aufgestellten Spannungsrichtungen so vollständig überein, dafs wir mit Zuversicht dieselben als Grundlagen für die weiteren Untersuchungen benutzen können.

§. 3.

Die Unabhängigkeit der Spannung zwischen Alkali und Säure von dem chemischen Verbindungsacte.

Um nun das weitere Studium dieser Spannungen auf kritisch-experimenteller Grundlage machen zu können, mufs die Aufgabe den Einflufs der chemischen Action auf die Spannung zwischen Alkali und Säure präcis zu bestimmen gelöst werden. Man konnte sich nämlich mit Becquerell denken, dafs die Spannung zwischen Säure und Alkali im Wesentlichen als eine freiwerdende Spannkraft der chemischen Action zu betrachten ist. Um dieses zu untersuchen, stellt man solche Verhältnisse dar, dafs sämmtliche andere Spannungen in den Säure Alkali-Ketten einander aufheben, so dafs etwaige Effecte der chemischen Action ganz rein zum Vorschein kommen können. Zu dem Ende nimmt man Lösungen von Alkali und Säure nach Aequivalentverhältnissen, so dafs gleiche Volumina einander neutralisiren und die von gleichen Volumina derselben gebildeten Salzlösung als Glieder der Kette. Wenn jetzt die Concentration der Säure und des Alkalis so schwach genommen wird, dafs kein örtlicher Temperaturunterschied durch die chemische Wechselwirkung ins Spiel kommt, welcher einen Flüssigkeitswärmestrom von nennenswerther Stärke bedingen konnte, so mufs, da bei dieser Anordnung ganz dieselbe Salzlösung durch die chemische Action entsteht als diejenige ist, welche ein besonderes Glied der Kette bildet, eine etwaige durch die chemische Action freiwerdende Spannkraft ganz rein zum Vorschein kommen.

1) Auf die detaillirte Analyse dieser und anderer derartigen Messungen, welche in vieler Hinsicht ein sehr grofses Interesse darbieten, kann ich hier nicht eingehen; sie sind in meinen »Untersuchungen über Flüssigkeitsketten S. 70 bis 102 speciell erörtert.

Digitized by Google

Kommt bei dieser Anordnung kein Strom zum Vorschein, so kann ich mit Bestimmtheit sagen: Es findet keine Spur von Elektricitätsentwicklung durch den chemischen Verbindungsact zwischen Alkali und Säure in den Säure-Alkali-Ketten statt.

In dem ersten Versuche nahm ich als Zwischenglieder Lösungen von Natron und Schwefelsäure, welche in 1000 Ccm. Wasser $\frac{1}{2}$ Aequivalent des respectiven Stoffes (also 15,5 Gramm Na O oder 20 Gramm $NaHO_2$ und 20 Gramm SO_3 oder 24,5 Gramm HSO_4 in 1000 Ccm. Wasser) enthielten und als Endgliederpaar die von gleichen Volumina derselben gebildete Glaubersalzlösung (also $\frac{1}{4}$ Aequivalent $NaSO_4$ in 1000 Ccm. Wasser). Es trat bei der Schliefsung des Kreises ein schwacher Strom auf, welcher durch die Flüssigkeit in der Richtung zur Säure ging cfr.:

$$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$$

$NaSO_4$	$NaHO_2 + NaHO_2$	$HSO_4 + HSO_4$	$NaSO_4$	=	Cgr.		
$\frac{1}{4}$ Aequivalent	$\frac{1}{2}$ Aequivalent	$\frac{1}{2}$ Aequivalent	$\frac{1}{4}$ Aequivalent	=	9	=	0,0015 D
				=	8	=	0,00133
				=	7	=	0,00117

Meine Thermoversuche haben mir gezeigt, dafs die durch die Wärme veränderte Spannung zwischen Alkali und Säure einen Strom setzt, welcher durch die erwärmte Gränze vom Alkali zur Säure geht. Da nun hier in diesen Messungen eine kleine EK in dieser Richtung vorhanden ist, so lag die Vermuthung nahe, dafs eine kleine Temperatursteigerung an der Stelle der chemischen Action diese kleine EK bedingte. Ich ging daher zu gröfseren Verdünnungen über und fand, dafs diese kleine EK mit der Verdünnung abnimmt cfr.:

Digitized by Google

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$ Aequivalent	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}\text{ Aequivalent}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{8}\text{ Aequivalent}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$ Aequivalent =	1,5 =	0,00025 *D*
				1 =	0,000167
$Na\,Cl$ $\frac{1}{32}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{16}}$	$\underbrace{H\,Cl + H\,Cl}_{\frac{1}{16}}$	$Na\,Cl$ $\frac{1}{32}$ =	3 =	0,0005
				fast Null =	fast Null

Jetzt konnte ich mit Bestimmtheit sagen, dafs eine kleine Temperatursteigerung die Ursache der *EK* bei den $\frac{1}{2}$aequivalentigen Lösungen war. Um dieses noch entscheidender festzustellen, schien es mir zweckmäfsig, die *EK* der eben erörterten Anordnungen mit den *EK* ganz entsprechender Anordnungen zu vergleichen, in welchen aber das in jenen Anordnungen durch die chemische Action gebildete Zwischenproduct als ein besonderes Glied eingeschaltet war. Wenn nämlich der chemische Verbindungsact an und für sich gar keine Rolle spielt, so mufs es in Versuchen, wo keine örtliche Temperatursteigerung stattfindet, ganz einerlei seyn, ob ich ein Glied zwischen Säure und Alkali einschalte oder nicht, NB wenn dieses Glied die in der Mitte zwischen Alkali und Säure sich bildende Salzlösung ist.

Nahm ich nun $\frac{1}{8}$aequivalentige Natron-, $\frac{1}{8}$aequivalentige Säure- und $\frac{1}{16}$aequivalentige Salzlösung, so bekam ich sowohl mit als ohne Mittelglied einen ganz verschwindend kleinen Strom, cfr.:

Digitized by Google

$$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$$

				Cgr.		
$\underset{\frac{1}{16}\text{ Aequivalent}}{Na\,SO_4}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}\text{ Aequivalent}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{8}\text{ Aequivalent}}$	$\underset{\frac{1}{16}\text{ Aequivalent}}{Na\,SO_4}$	=	1	0,00017 *D*
				=	fast Null	fast Null

Mittelglied eingeschaltet

»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}\text{ Aequivalent}}$	$\underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{16}\text{ Aequivalent}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{8}\text{ Aequivalent}}$	» =	fast Null	= fast Null

Dagegen mufs, wo ein örtlicher Temperaturunterschied ins Spiel kommt, beim Einschalten eines Mittelgliedes ein Unterschied bemerkbar werden, indem der ohne Mittelglied auftretende Hydrothermostrom jetzt eliminirt ist, cfr.:

$$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$$

				Cgr.		
$\underset{\frac{1}{4}}{Na\,SO_4}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{4}}$	$\underset{\frac{1}{4}}{Na\,SO_4}$	=	9	0,0015 *D*
				=	8	0,00133

Mittelglied eingeschaltet

»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{4}}$	» =	3	= 0,0005
				=	2	= 0,00033

In den beschriebenen Versuchen ist Salzlösung als Endgliederpaar eingeschaltet; wir könnten ganz dieselben Ergebnisse gewonnen haben mit Salzlösung als das eine Zwischenglied und Säure oder Alkali als Endgliederpaar. Es ergiebt sich dieſs sofort durch eine schematische Aufstellung der Formel cfr. z. B.

$$\underset{\frac{1}{8}}{Na\,HO_2} \;\Big|\!\rightarrow\; \underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{8}} \;\Big|\!\leftarrow\; \underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{16}} \;\Big|\!\rightarrow\; \underset{\frac{1}{8}}{Na\,HO_2}$$

Digitized by Google

§. 4.

Die ersten allgemeinen Gesetze der Stromesrichtuug und der *EK* der Säure-Alkaliketten. Die Spannungen des Alkalis und der Säure mit der aus denselben gebildeten Salzlösung.

Im Vorhergehenden haben wir festgestellt:

Die Spannung zwischen einem Alkali und einer Säure ist vollständig unabhängig von dem chemischen Acte an und für sich und kann als eine Summe von zwei gleichgerichteten Spannungen: a) der Spannung zwischen dem Alkali und der in der Mitte zwischen beiden Componenten gebildeten Salzlösung, b) der Spannung zwischen derselben Salzlösung und der Säure betrachtet werden, schematisch:

$$KHO_2 \overset{\rightarrow\rightarrow}{|} \underbrace{KNO_6 + KNO_6}_{\text{die durch die chemische Action gebildete Salzlösung}} \overset{\rightarrow\rightarrow}{|} HNO_6$$

Das erste allgemeine Gesetz bezüglich des Stromes und der *EK* der Säure-Alkali-Ketten lautet nun folgendermaafsen:

Lösungen von Alkali und Säure nach Aequivalentverhältnissen, so dafs gleiche Volumina einander neutralisiren, und die von diesen gleichen Volumina gebildete Salzlösung zur Kette combinirt, geben — Complicationen abgerechnet — *keinen Strom*, mag das Endgliederpaar die Salzlösung, die Säure oder das Alkali seyn. Solche Anordnungen werde ich mit dem allgemeinen Namen *stromlose* Anordnungen benennen und unterscheide, der leichteren Uebersicht halber, zwei Abtheilungen derselben:

I) Stromlose Anordnungen mit Salzlösung als Endgliederpaar:

$$KNO_6 \overset{\leftarrow\leftarrow}{|} \underbrace{KHO_2 + KHO_2}_{\frac{1}{6}} \overset{\rightarrow\rightarrow}{|} \underbrace{HNO_6 + HNO_6}_{\frac{1}{6}} \overset{\leftarrow\leftarrow}{|} KNO_6$$

II) Stromlose Anordnungen mit Alkali oder Säure als Endgliederpaar:

$$KHO_2 \overset{\rightarrow\rightarrow}{|} \underbrace{HNO_6 + HNO_6}_{\frac{1}{6}} \overset{\leftarrow\leftarrow}{|} \underbrace{KNO_6 + KNO_6}_{\frac{1}{6}} \overset{\leftarrow\leftarrow}{|} KHO_2$$

$$HNO_6 \overset{\leftarrow\leftarrow}{|} \underbrace{KNO_6 + KNO_6}_{\frac{1}{6}} \overset{\leftarrow\leftarrow}{|} \underbrace{KHO_2 + KHO_2}_{\frac{1}{6}} \overset{\rightarrow\rightarrow}{|} HNO_6$$

Digitized by Google

Von diesen stromlosen Anordnungen ausgehend, untersuche ich nun den Einfluſs der Concentrationsveränderung der Lösungen auf die Stromesverhältnisse, um dadurch weitere Aufschlüsse über die einzelnen Spannungen zu erhalten.

Wir werden zunächst den Einfluſs der Concentrationsveränderung der Salzlösung auf die Stromesrichtung und die gemessene EK einer kritischen Experimentaluntersuchung unterwerfen.

Bei Veränderung der Concentration der Salzlösung werden je zwei gleichgerichtete Spannungen — die Spannungen der Salzlösung mit der Säure und des Alkalis mit der Salzlösung — beeinfluſst; bei Aenderungen der Concentration des Alkalis oder der Säure dagegen variirt man immer sowohl gleich- als ungleichgerichtete Spannungen (was sich aus der schematischen Veranschaulichung sofort ergiebt), hierdurch setzt man aber complicirtere Verhältnisse, welche dem eigentlichen und wesentlichen Studium, nämlich dem Studium der einzelnen Spannungen, vor der Hand nicht förderlich sind.

Unsere eigentliche Aufgabe ist also mit Hülfe von planmäſsig variirten Beobachtungen über den Einfluſs der Concentrationsveränderung der Salzlösung auf die Stromesverhältnisse zu einer tieferen Einsicht in die Spannungen des Alkalis und der Säure mit der Salzlösung zu gelangen.

Als Ausgangspunkt unserer Versuche können wir jede beliebige der stromlosen Anordnungen wählen.

I. Salzlösung bildet das Endgliederpaar.

a) Die Salzlösung wird verdünnt.

Bei jeder Verdünnung des Endgliederpaares entsteht ein Strom, welcher durch die Flüssigkeit zur Säure geht, cfr.:

Digitized by Google

			$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$\frac{1}{4}$ $NaSO_4$	$\frac{1}{2}$ $NaHO_2 + NaHO_2$	$\frac{1}{2}$ $HSO_4 + HSO_4$	$\frac{1}{4}$ $NaSO_4$ = 7 =	0,0012 *D*
$\frac{1}{8}$ $NaSO_4$	»	»	$\frac{1}{8}$ $NaSO_4$ = 98 =	0,0163
$\frac{1}{16}$ $NaSO_4$	»	»	$\frac{1}{16}$ $NaSO_4$ = 170 =	0,0283
$\frac{1}{32}$ $NaSO_4$	»	»	$\frac{1}{32}$ $NaSO_4$ = 275 =	0,0458
HO frisch destillirt	»	»	HO frisch dest. = 980 =	0,1633

			$\frac{E}{k} = \frac{1}{30000}$ Cgr.	
$\frac{1}{4}$ KNO_6	$\frac{1}{2}$ $KHO_2 + KHO_2$	$\frac{1}{2}$ $HNO_6 + HNO_6$	$\frac{1}{4}$ KNO_6 = 7 =	0,00117 *D*
$\frac{1}{8}$ KNO_6	»	»	$\frac{1}{8}$ KNO_6 = 93 =	0,0155
$\frac{1}{16}$ KNO_6	»	»	$\frac{1}{16}$ KNO_6 = 187 =	0,0312
$\frac{1}{32}$ KNO_6	»	»	$\frac{1}{32}$ KNO_6 = 273 =	0,0455
$\frac{1}{64}$ KNO_6	»	»	$\frac{1}{64}$ KNO_6 = 369 =	0,0615
$\frac{1}{128}$ KNO_6	»	»	$\frac{1}{128}$ KNO_6 = 459 =	0,0765

Digitized by Google

			$\frac{E}{k} = \frac{1}{3000}$		
			Cgr.		
KNO_6 $\frac{1}{2358}$	$\underbrace{KHO_2 + KHO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{HNO_6 + HNO_6}_{\frac{1}{2}}$	KNO_6 $\frac{1}{2358}$ =	545 =	0,0908 *D*
KNO_6 $\frac{1}{3113}$	»	»	KNO_6 $\frac{1}{3113}$ =	627 =	0,1045
KNO_6 $\frac{1}{1092}$	»	»	KNO_6 $\frac{1}{1092}$ =	640 =	0,1067
KNO_6 $\frac{1}{2048}$	»	»	KNO_6 $\frac{1}{2048}$ =	655 =	0,109
KNO_6 $\frac{1}{4093}$	»	»	KNO_6 $\frac{1}{4093}$ =	665 =	0,1108
KNO_6 $\frac{1}{8193}$	»	»	KNO_6 $\frac{1}{8193}$ =	672 =	0,112
KNO_6 $\frac{1}{16384}$	»	»	KNO_6 $\frac{1}{16384}$ =	680 =	0,1133
KNO_6 $\frac{1}{32768}$	»	»	KNO_6 $\frac{1}{32768}$ =	680 =	0,1133
HO nicht frisch destillirt	»	»	HO nicht frisch destillirt =	700 =	0,117

Die letzte Messung wiederholt, frisch destillirtes Wasser als Endgliederpaar eingeschaltet, die Compensation geschah schnell:

			$\frac{E}{k} = \frac{1}{3000}$		
			Cgr.		
HO frisch destillirt	»	»	HO frisch destillirt =	550 =	0,183

Digitized by Google

			$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + {}'H\,SO_4}_{\frac{1}{8}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$ =	1 =	0,00017 *D*
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{32}$	»	»	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{32}$ =	96 =	0,016
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{64}$	»	»	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{64}$ =	213 =	0,0355
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{128}$	»	»	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{128}$ =	300 =	0,05
HO frisch destillirt	»	»	HO frisch destillirt =	740 =	0,1233

Digitized by Google

Die Bedeutung des destillirten Wassers als eines fast unwirksamen Gliedes in den Flüssigkeitsketten führt uns zur Erklärung dieser Messungen. Bei jeder Verdünnung des Endgliederpaares um die Hälfte fällt eine Entgegenwirkung zu den beiden Seiten hin weg, so dafs die Spannung zwischen Alkali und Säure mehr und mehr Uebergewicht erhält.

Aus diesen Messungen geht hervor:

1) dafs der Zuwachs der EK bei jeder Verdünnung des Endgliederpaares um die Hälfte bis zu einem ziemlich beträchtlichen Verdünnungsgrade ein constanter, nämlich ca. $\frac{90}{6000} = 0{,}015$ D. ist,
2) dafs diese constante Zuwachszahl nicht von der ursprünglichen Concentration im Wesentlichen beeinflufst wird, indem sie bei $Na\,NO_2$, $\frac{1}{2}$ $H\,SO_4$ und bei $\frac{1}{2}$ $Na\,HO_2$ $\frac{1}{8}$ $H\,SO_4$ ungefähr gleich ist,
3) dafs sie auch für die verschiedenen Säuren und Alkalien nicht erheblich differirt.

b) die Salzlösung wird concentrirt.

Bei der Concentrationsverstärkung des Endgliederpaares kommen die Spannungen mit der Salzlösung ins Uebergewicht; es entsteht ein Strom, welcher durch die Flüssigkeit zum Alkali geht, cfr.:

Digitized by Google

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.		
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$	$\overbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}^{\frac{1}{8}}$	$\overbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}^{\frac{1}{8}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$ =	1	=	0,00017 *D*

Der Strom geht zum Alkali.

$Na\,SO_4$ $\frac{1}{8}$	$\overbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}^{\frac{1}{8}}$	$\overbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}^{\frac{1}{8}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{8}$ =	63	=	0,0105
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{4}$	»	»	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{4}$ =	115	=	0,0192
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$	»	»	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$ =	158	=	0,0263
$Na\,SO_4$ 1	»	»	$Na\,SO_4$ 1 =	195	=	0,0325
$Na\,SO_4$ 2	»	»	$Na\,SO_4$ 2 =	212	=	0,0353

Die letzte Messung wiederholt, sämmtliche Gefäfse und Röhren gewechselt:

$Na\,SO_4$ 2	$\overbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}^{\frac{1}{8}}$	$\overbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}^{\frac{1}{8}}$	$Na\,SO_4$ 2 =	233	=	0,0388

Digitized by Google

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{32}}$	$\frac{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}{\frac{1}{16}}$	$\frac{H\,Cl + H\,Cl}{\frac{1}{16}}$	$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{32}}$ =	Null =	Null
Der Strom geht zum Alkali.					
$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{16}}$	$\frac{H\,Cl + H\,Cl}{\frac{1}{16}}$	$\frac{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}{\frac{1}{16}}$	$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{16}}$ =	80 =	0,0133 *D*
$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{8}}$	"	"	$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{8}}$ =	135 =	0,0225
$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{4}}$	"	"	$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{4}}$ =	190 =	0,0317
				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$\frac{Na\,SO_4}{\frac{1}{128}}$	$\frac{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}{\frac{1}{64}}$	$\frac{H\,SO_4 + H\,SO_4}{\frac{1}{64}}$	$\frac{Na\,SO_4}{\frac{1}{128}}$ =	fast Null =	fast Null
Der Strom geht zum Alkali.					
$\frac{Na\,SO_4}{\frac{1}{64}}$	$\frac{H\,SO_4 + H\,SO_4}{\frac{1}{64}}$	$\frac{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}{\frac{1}{64}}$	$\frac{Na\,SO_4}{\frac{1}{64}}$ =	90 =	0,015 *D*
				85 =	0,0142
$\frac{Na\,SO_4}{2}$	"	"	$\frac{Na\,SO_4}{2}$ =	250 =	0,0417
				245 =	0,0408

Digitized by Google

Auf Grundlage dieser Messungen läfst sich folgendes zweite allgemeine Gesetz der Stromesrichtung und der *EK* der Säure-Alkali-Ketten aufstellen:

Wenn man in der stromlosen Anordnung mit Salzlösung als Endgliederpaar die Concentration des Endgliederpaares verändert, so entsteht ein Strom. Dieser geht

a) bei Verdünnung des Endgliederpaares durch die Flüssigkeit zur Säure.

Der Zuwachs der EK ist bei jeder Verdünnung des Endgliederpaares um die Hälfte bis zu einem ziemlich beträchtlichen Verdünnungsgrade (in den citirten Messungen bis zu einer Lösung von $\frac{1}{512}$ Aequivalent in 1000 Ccm. Wasser) *ein constanter, nämlich ca* $\frac{90}{6000} = 0{,}015$ *D., jenseits dieser Gränze ist der Zuwachs bedeutend geringer und bei noch weiterer Verdünnung fast asymptotisch. Maximum der EK bei unendlicher Verdünnung, d. h. bei destillirtem Wasser.* Die Gränze des constanten Zuwachses bleibt im Wesentlichen dieselbe bei jeder Concentration der Zwischenglieder.

b) bei Concentrationsverstärkung des Endgliederpaares dagegen durch die Flüssigkeit zum Alkali.

Der Zuwachs der EK ist nur bis zur doppelten Concentration, d. h. bis zum Aequivalentverhältnisse der Salzlösung fast dieselbe constante Gröfse (man konnte also die Reihe der constanten Zuwächse von diesem Concentrationsgrade aus rechnen); *bei der* 4- *und* 8 *fachen Concentration*

Digitized by Google

ist der Zuwachs ungefähr die Hälfte und bei der 16- bis 32fachen Concentration nur $\frac{1}{3}$ dieser constanten Gröfse; über diese Concentration ist die Steigerung fast asymptotisch [1]).

1) Dafs die ***EK*** über der 32fachen Concentration der Salzlösung höchst unbedeutend zunimmt, geht aus folgenden früher citirten Messungen hervor:

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$\frac{Na\,SO_4}{16}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{8}}$	$\frac{Na\,SO_4}{16}$ =	fast Null =	fast Null
Die Salzlösung 32fach concentrirt.					
$\frac{Na\,SO_4}{2}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{8}}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}}$	$\frac{Na\,SO_4}{2}$ =	233 =	0,0388 ***D***
$\frac{Na\,SO_4}{128}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{64}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{64}}$	$\frac{Na\,SO_4}{128}$ =	fast Null =	fast Null
Salzlösung 256fach concentrirt.					
$\frac{Na\,SO_4}{2}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{64}}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{64}}$	$\frac{Na\,SO_4}{2}$ =	250 =	0,0417

Die ***EK*** ist in beiden Fällen fast gleich. Die gröfste ***EK***, welche ich bei Concentrationsvermehrung des Endgliederpaars bekommen habe, ist 0,0667 ***D***. cfr.

Na Cl gesättigt (durch Eindampfen)	$\underbrace{H\,Cl + H\,Cl}_{\frac{1}{32}}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{32}}$	Na Cl gesättigt (durch Eindampfen) =	400 =	0,0667

Das Maximum der ***EK*** bei der Concentrationsverstärkung steht also weit hinter selbst einer mittleren ***EK*** bei der Verdünnung des Endgliederpaares.

Digitized by Google

Die Zuwächse der *EK* bei der Concentrationsvermehrung des Endgliederpaares sind durch das Uebergewicht der Spannungen des Alkalis und der Säure mit der Salzlösung, die Zuwächse bei der Verdünnung durch die Abnahme dieser Spannungen bedingt. Wir haben also in den Zuwächsen ein directes Maafs für die Ab- und Zunahme dieser Spannungen mit der Concentrationsveränderung der Salzlösung.

Auf Basis dieser Ergebnisse läfst sich folgendes Gesetz der Spannungen, — wir wollen bei der Aufstellung der Gesetze der Spannungen von der den Aequivalenten der Zwischenglieder entsprechenden Concentration der Salzlösung (also bei $Na\,HO_2$, $\frac{1}{8}$ $H\,SO_4$ von $\frac{1}{8}$ $Na\,SO_4$ und nicht wie bei den Gesetzen der Stromesrichtung und der *EK* von $\frac{1}{16}$ $Na\,SO_4$) ausgehen — aufstellen:

Die Spannungen der Lösungen eines Alkalis und einer Säure mit der aus denselben gebildeten Salzlösung, deren Concentrationen den Aequivalenten proportional sind, nehmen bei jeder Verdünnung der Salzlösung um die Hälfte um eine constante Gröfse (ca 0,015 D.) *bis zu einem bestimmten* (von der ursprünglichen Concentration der Zwischenglieder unabhängigen) *Verdünnungsgrade der Salzlösung ab, unter diesem Verdünnungsgrade ist die Abnahme bedeutend geringer, bei jeder Concentrationsverstärkung der Salzlösung über das Doppelte bis zur 16fachen Concentration über das Aequivalentverhältnifs nehmen die Spannungen um die Hälfte bis $\frac{1}{3}$ dieser constanten Gröfse zu; jenseits dieser Gränze wird die Steigerung mehr und mehr asymptotisch.*

Die im Vorhergehenden erhaltenen Aufschlüsse über den Einfluſs der Concentrationsveränderung der Salzlösung auf die Spannungen zwischen Alkali und Salzlösung und zwischen Salzlösung und Säure können mit Hülfe derselben stromlosen Anordnung auch auf die Weise gewonnen werden, daſs wir dieselbe Salzlösung als Mittelglied einschalten und die Concentration dieses Mittelgliedes methodisch verändern.

Digitized by Google

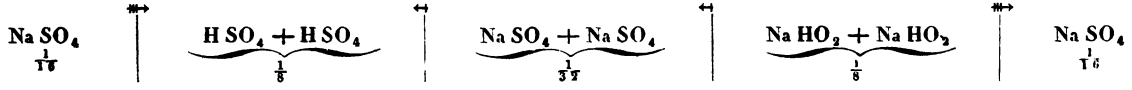
Um meinen Untersuchungen über den Einfluſs der Concentrationsveränderung der Salzlösung auf die Spannungen eine weitere Stütze zu geben, werde ich bezügliche Versuchsreihen anführen, um so mehr als diese Versuche ein groſses Interesse darbieten, weil sie für das Studium der Flüssigkeitsspannungen in den Metallflüssigkeitsketten von gröſster Wichtigkeit [1]) sind.

Bei jeder Veränderung der Concentration des in die stromlose Anordnung mit Salzlösung als Endgliederpaar eingeschalteten Mittelgliedes muſs

a) bei jeder Verdünnung des Mittelgliedes der Strom in umgekehrter Richtung wie bei der Verdünnung des Endgliederpaares, nämlich zum Alkali gehen und die EK in dieser Richtung mit steigender Verdünnung ganz ebenso zunehmen, schematisch:

1) cfr. meine »Untersuchungen über Flüssigkeitsketten« S. 172 bis 192.

Digitized by Google



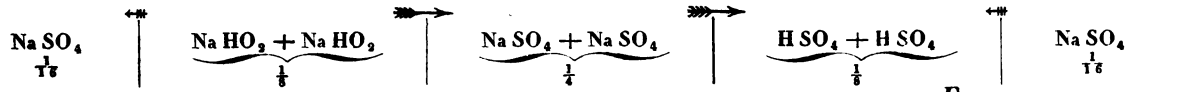
cfr. folgende Messungen

$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.

$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$ $\frac{1}{8}$	$Na\,SO_4 + Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$	$H\,SO_4 + H\,SO_4$ $\frac{1}{8}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$	=	2	= 0,00033 *D*
Mittelglied verdünnt. — Der Strom geht zum Alkali.							
»	$H\,SO_4 + H\,SO_4$ $\frac{1}{8}$	$Na\,SO_4 + Na\,SO_4$ $\frac{1}{32}$	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$ $\frac{1}{8}$	»		81	= 0,0135
»	»	$Na\,SO_4 + Na\,SO_4$ $\frac{1}{64}$	»	»		155	= 0,0258
»	»	$HO + HO$ frisch destillirt	»	»		ca. 780	= 0,13

Digitized by Google

b) Bei jeder Concentrationsverstärkung dagegen mufs der Strom zur Säure gehen und die EK in dieser Richtung mit steigender Concentration ganz ebenso wie bei der entsprechenden Concentration des Endgliederpaares zunehmen, schematisch:



					$\frac{E}{k}$ = $\frac{1}{6000}$ Cgr.	
$\frac{Na\,SO_4}{16}$	$\frac{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}{8}$	$\frac{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}{16}$	$\frac{H\,SO_4 + H\,SO_4}{8}$	$\frac{Na\,SO_4}{16}$ =	2 =	0,00033 D
Mittelglied concentrirt. — Der Strom geht zur Säure:						
„	„	$\frac{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}{8}$	„	„ =	95 =	0,0158
„	„	$\frac{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}{4}$	„	„ =	150 =	0,025
„	„	$\frac{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}{2}$	„	„ =	190 =	0,0317
„	„	$\frac{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}{1}$	„	„ =	235 =	0,0392
„	„	$\frac{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}{2}$	„	„ =	255 =	0,0425

Digitized by Google

Diese Messungen stimmen mit den früher angeführten Messungen bei der entsprechenden Concentration des Endgliederpaares im Wesentlichen überein.

Im Vorhergehenden haben wir folgendes dritte allgemeine Gesetz der Stromesrichtung und der *EK* der Säure-Alkali-Ketten festgestellt:

Bei Veränderung der Concentration des in die stromlose Anordnung (mit Salzlösung als Endgliederpaar) eingeschalteten Mittelgliedes entsteht ein Strom, welcher

a) bei Verdünnung des Mittelgliedes durch die Flüssigkeit zum Alkali,

b) bei Concentration desselben zur Säure geht.

Die Zuwächse der EK bei den Veränderungen der Concentration des Mittelgliedes verhalten sich ganz ebenso wie diejenigen bei den entsprechenden Concentrationsveränderungen des Endgliederpaares.

II. Jetzt hätten wir den Einfluſs der Concentrationsveränderung der Salzlösung in den stromlosen Anordnungen mit Alkali oder Säure als Endgliederpaar zu untersuchen; da aber diese Versuchsweise uns keine neuen Aufschlüsse geben kann, so wollen wir zu den Versuchsplänen übergehen, mittelst welcher jede einzelne Spannung genauer zu untersuchen ist.

(Schluſs im nächsten Heft.)

Digitized by Google

VI. *Untersuchungen über elektrische Staubfiguren;* *von Wilhelm von Bezold* [1]).

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs zwischen zwei halbbelegten Glastafeln, deren Belegungen mit den Polen eines Rühmkorff'schen Apparates verbunden sind, während die unbelegten Flächen einander in mäfsiger Entfernung gegenüberstehen, eine Lichterscheinung wahrgenommen wird, sobald der Apparat zu spielen beginnt.

Man hat also hier eine durch Influenz hervorgerufene Entladung zwischen zwei nicht leitenden Flächen vor sich, ähnlich wie in den Gassiot'schen Röhren, bei welchen dieselben Erscheinungen wie bei den Geifsler'schen beobtet werden, obwohl das eingeschlossene Gas in keiner unmittelbaren leitenden Verbindung mit den Poldrähten steht.

Es schien mir nur interessant, zu untersuchen, ob die Folgen einer solchen durch Influenz zwischen isolirenden Flächen hervorgerufenen Entladung sich in ähnlicher Weise durch feine Pulver sichtbar machen lassen, wie man diefs nach Lichtenberg beim Uebergang der Elektricität zwischen einem Metall und einem Isolator zu thun gewohnt ist, und wie es kürzlich Kundt auch zwischen zwei metallischen Elektroden gelungen ist.

Meine Vermuthung bestätigte sich vollkommen, und es zeigte sich, dafs man auf dem angedeuteten Wege Figuren von grofser Regelmäfsigkeit erhalten kann.

Diese Figuren nehmen jedoch einen verschiedenen Charakter an, je nachdem man einen oder mehrere, schwächere oder stärkere Schläge durch das System gehen läfst. Auch Aenderungen im Schliefsungsbogen, z. B. Einschaltungen grofser Widerstände oder einer Funkenstrecke bringen bedeutende Modificationen hervor.

1) Vorläufige Mittheilungen in den Sitzungsber. d. k. bayr. Ak. d. Wiss. v. Jahre 1869, Bd. II, S. 145 bis 149 und S. 371 bis 378.

Digitized by Google

Diese eigenthümliche Thatsache veranlafste mich zu der Untersuchung, ob etwa auch die Lichtenberg'schen Figuren durch ähnliche Veränderungen im Schliefsungsbogen entsprechender Modificationen fähig wären.

Nach wenigen Versuchen ergab sich wirklich, dafs man bisher nur eine specielle Art von Staubfiguren beachtet hatte, nämlich solche, wie sie der einfachen Entladung entsprechen, während bei oscillirenden Entladungen ganz neue und zum Theil höchst merkwürdige Figuren entstehen.

Ehe ich jedoch mit der Beschreibung der verschiedenen Versuche beginne, mufs ich zuerst eines kleinen Hülfsmittels erwähnen, wodurch die Beobachtung der betreffenden Erscheinungen ganz wesentlich erleichtert wurde. Es gelang mir nämlich, die entstandenen Figuren vollständig zu fixiren, d. h. auf Papier abzudrucken. Stellt man eine Staubfigur auf einer Glasplatte her, und bestreicht man schwarzes Seidenpapier mit einer Auflösung von Kautschuk in Steinkohlentheeröl, so braucht man nur dieses Papier auf die bestaubte Fläche zu legen und sanft anzudrücken, um nachher die ganze Figur mit dem Papier abheben zu können.

Auf diese Weise wurden die Originale zu der beigegebenen Tafel hergestellt.

Diefs vorausgeschickt, sollen nun zuerst die Figuren beschrieben werden, welche man erhält, wenn man Influenzentladungen zwischen zwei isolirenden Flächen vor sich gehen läfst, und dann im zweiten Theile gezeigt werden, dafs diese verschiedenen Figuren den verschiedenen Arten der Entladung entsprechen.

Hierbei mufs ich jedoch ausdrücklich bemerken, dafs ich die folgenden Mittheilungen als vorläufige betrachtet wissen möchte.

I.

Elektrische Staubfiguren zwischen zwei isolirenden Flächen.

§. 1. Auf eine horizontale Glasplatte, deren untere Fläche mit einer Stanniolbelegung versehen ist, werden einige kleine Glasstückchen von gleicher Dicke gelegt, und auf

Digitized by Google

diese abermals eine einseitig belegte Glasplatte, aber so, dafs ihre Belegung nach oben gekehrt ist. Verbindet man nun die beiden Belegungen mit den Poldrähten eines Rühmkorff'schen Apparates, der durch ein oder zwei Elemente gespeist wird und deren Strom sich durch Einschalten von Widerständen beliebig reguliren läfst, so kann man durch Aufstreuen von feinen Pulvern auf die Glasplatte verschiedenartige Staubfiguren erzeugen. Und zwar erhält man sie sowohl, wenn man vor Beginn des Versuches das betreffende Pulver auf die untere Tafel streut, wobei dann bei jedem Inductionsstofse ein Theil des Pulvers auf die obere geschleudert wird, als auch, wenn man erst nach Beendigung des Versuches die auseinander genommenen Platten damit bestäubt. Bedient man sich des Bärlappsaamens, so ist es ziemlich gleichgültig, welche von beiden Methoden man anwenden will, benutzt man hingegen das Gemisch von Mennige und Schwefel, so ist es viel zweckmäfsiger erst nachträglich zu bestäuben, da nur dann die Scheidung der beiden Pulver scharf vor sich geht.

War der inducirende Strom zu schwach, so entstehen gar keine Figuren, wohl aber wird ein Theil des Pulvers von der untern auf die obere Tafel geschleudert, wenn man die untere vor Beginn des Versuches bestäubt hatte. Ob bei dieser Art des Versuches Figuren entstanden sind oder nicht, kann man schon vor dem Auseinandernehmen mit ziemlicher Sicherheit aus dem Geräusche vorhersagen, welches im Momente des Schlages zwischen den Flächen hörbar wird. Sobald man ein entschiedenes Knacken vernommen hat, kann man gewifs seyn, nach dem Abheben der obern Tafel Figuren zu erblicken.

Die entstehenden Figuren sind wesentlich von dreierlei Art.

1) Läfst man bei schwachen inducirenden Strömen nur einen oder wenige Inductionsstöfse durch das System gehen, so entstehen auf der Platte, deren Belegung mit dem positiven Pole verbunden war, Figuren, wie sie Fig. 1 Taf. I zeigt. Kleine staubfreie Ringe enthalten einen rothen kreis-

Digitized by Google

förmigen Fleck, dessen Durchmesser ungefähr die Hälfte von jenem des Ringes ist [1]).

Auf der gegenüber stehenden Platte dagegen erscheinen kleine, meist fünf bis siebenstrahlige Sterne, welche von Schwefelpulver bedeckt werden und in staubfreien Kreisen liegen. Der Durchmesser dieser Kreise übertrifft jene der obengenannten Ringe ein wenig. Verstärkt man den Strom etwas, so vermehrt sich im Allgemeinen nur die Anzahl der Figuren, ohne dafs sich defshalb der Charakter derselben wesentlich ändert. Das Gleiche tritt ein, wenn man nacheinander mehrere Schläge durch das System gehen läfst, es entstehen alsdann immer wieder neue Figuren, bis endlich die ganzen Platten nahezu gleichförmig mit solchen bedeckt sind.

Offenbar hat man hier nichts anderes vor sich, als die gewöhnlichen Lichtenberg'schen Figuren, jedoch zwischen zwei Isolatoren.

Das Erste, was mir hierbei auffiel, war, dafs die Gröfse dieser Figuren immer nahezu gleich war, dafs sich also die ganze Entladung in ziemlich gleich starke gleichzeitige Partialentladungen zerlegte. Es schien mir nun vor Allem wichtig, zu erfahren, ob diese Dimensionen etwa nur von der Beschaffenheit der Fläche oder auch von anderen Umständen abhängig seyen. Veränderungen des Plattenabstandes zeigten, dafs die Dimensionen der Figuren mit diesem Abstande zunehmen.

Das Gesetz dieser Zunahme läfst sich aus der folgenden Tafel entnehmen, in welcher man eine Reihe von Messungen der negativen Figuren, in Millimetern ausgedrückt, zusammengestellt findet.

1) Auf der Tafel sind die rothen Stellen durch einen Mittelton wiedergegeben. In den Sitzungsberichten der Akademie ist der zweiten Abhandlung eine sehr gelungene Chromolithographie beigefügt, welche einige der hier beschriebenen Figuren darstellt.

Digitized by Google

Entfernung der Tafeln	Fleck-durch-messer	Ring-durch-messer	Dicke der Tafeln	Bemerkungen
$d = 1{,}65$	1,9	3,7	3,7 u. 4,1	
	2,2	3,8	»	
	2,2	3,8	»	Nach Schwächung des Stromes
	2,2	4,0	2,1 u. 1,6	
	2,2	4,0	»	
	1,8	4,0	»	Nach Polwechsel
	2,1	4,2	»	Nach Stromschwächung
	2,0	4,0	»	
	2,5	4,2	»	
Mittel	2,1	4,0		
$2d = 3{,}30$	4,2	7,2	3,7 u. 4,1	
	3,4	8,2	2,1 u. 1,6	
Mittel	3,8	7,7		
$3d = 4{,}95$	5,2	15,0	3,7 u. 4,1	
	6,0	12,5	»	Nach Polwechsel
	5,0	12,0	2,1 u. 1,6	
	5,3	10,5	»	
	6,0	9,0	»	
Mittel	5,5	11,8		
$4d = 6{,}60$	7,3	14,5	2,1 u. 1,6	
Mittel	7,3	14,5.		

Aus dieser Tafel ergiebt sich, dafs die linearen Dimensionen der Figuren dem Plattenabstand nahezu proportional sind. Setzt man nämlich den Plattenabstand gleich D, so erhält man den Fleckdurchmesser F aus der Formel

$$F = 0{,}4 + 1{,}07\,D$$

den Ringdurchmesser R dagegen aus

$$R = 2F.$$

Digitized by Google

Um über die Richtigkeit dieser Formeln ein Urtheil zu gewinnen, wurden in dem folgenden Täfelchen die berechneten Werthe mit den Mittelwerthen aus den Beobachtungen zusammengestellt.

Entfernung der Platten	Fleckdurchmesser beobachtet	Fleckdurchmesser berechnet	Ringdurchmesser beobachtet	Ringdurchmesser berechnet
1,6	2,1	2,1	4,0	4,2
3,3	3,8	3,9	7,7	7,8
4,9	5,5	5,6	11,8	11,2
6,6	7,3	7,4	14,5	14,8.

Wie man aus der ersten Tabelle ersieht, macht sich ein Einfluſs der Glasdicke in keiner Weise bemerkbar, sondern es ist nur die Entfernung der beiden isolirenden Flächen für die Gröſse der Figuren maaſsgebend.

Versuche mit Hartkautschuckplatten gaben ein ähnliches Resultat, nur waren die Figuren etwa um ein Fünftel gröſser.

Diese bis jetzt beschriebenen einfachen Figuren entstehen, wie bereis erwähnt, im Allgemeinen nur bei schwachen inducirenden Strömen. Läſst man stärkere Schläge durch das System gehen, so erscheinen Figuren ganz anderer Natur.

§. 2. Figuren, wie sie durch stärkere Schläge erhalten werden, findet man in Fig. 3 und 4 Taf. I dargestellt.

Unter diesen Umständen ist die Platte, deren Belegung mit dem positiven Pole des Inductoriums verbunden ist, welche früher bei schwächeren Strömen die negativen Flecke zeigte, mit gelben Sternchen besät, welche auf rothem umschriebenen Grunde ruhen (Fig. 3). Die andere Platte hingegen, auf welcher sich früher die Sternchen fanden, ist jetzt mit rothen Flecken bedeckt, deren jeder von einem gelben Strahlenkranz umgeben ist (Fig. 4).

Die beiden Flächen haben demnach beinahe ihre Rollen vertauscht. Wo früher Flecke waren, findet man jetzt Sternchen, wo ehemals Sternchen, nun Flecke, freilich mit

Digitized by Google

Modificationen, welche einem aufmerksamen Beobachter kaum entgehen können [1]).

Durch Einschalten einer Funkenstrecke kann man auch bei gleicher Stärke des inducirenden Stromes wiederum die früher beschriebenen einfachen Figuren hervorrufen.

Aber auch die Figuren der zweiten Art entstehen nur dann rein und deutlich, wenn die Intensität der Schläge gewisse Gränzen nicht übersteigt.

§. 3. Gehen sehr starke Schläge durch das System, oder läfst man sehr viele schwächere Schläge etwa ein bis zwei hundert unmittelbar nacheinander einwirken, so entstehen abermals neue Figuren, und zwar etwas verschiedene, je nachdem man vorher oder nachher bestäubt. Im ersteren Falle zeigt die Fläche, welche vorher die positive Lichtenberg'sche Figur trug, ein strahliges Netz mit staubfreien Kreisen (Fig. 5 Taf. I), während die andere Fläche ganz und gar mit übereinandergreifenden Flecken bedeckt ist, auf welchen sich hie und da eine Spur eines Sternes entdecken läfst. Bestäubt man hingegen erst nachträglich, so erblickt man auf der erst genannten Fläche eine Menge rother Flecke, eingelagert in ein solid gelbes Netz, während die andere Fläche auf vollständig bedecktem Grunde seltsam verzogene und verkrümmte Sterne zeigt.

An den in Fig. 5 dargestellten Figuren wurde ebenfalls eine Reihe von Messungen vorgenommen, um die Abhängigkeit ihrer Dimensionen von dem Plattenabstand zu erforschen. Hierbei war auffallend, dafs die staubfreien Kreise an den Stellen, welche sich nahe beim Rande der Belegungen befanden, gröfser waren als in der Nähe des Belegungscentrums.

Im Mittel unterscheiden sich jedoch die Durchmesser dieser Kreise wenig von jenen der Ringe der negativen Figuren, wie man aus folgender Tafel ersieht.

1) Da die Tafel in den Sitzungsberichten nach andern Originalen hergestellt wurde, so kann eine Vergleichung der beiden dazu beitragen, um das Wesentliche vom Unwesentlichen unterscheiden zu lernen.

Digitized by Google

Abstand der Tafeln	Durchmesser der Figuren im Centrum	am Rande
1,65	2,2	2,8
»	2,2	2,6
»	2,0	2,8
»	2,0	2,7
Mittel	2,1	2,7
3,30	4,2	5,0
»	4,5	5,5
»	3,4	4,1
»	3,2	4,6
»	3,8	4,0
Mittel	3,8	4,6
4,95	5,0	7,0
»	5,2	7,5
»	5,0	6,0
»	5,0	7,0
»	4,2	5,8
»	4,0	5,0
Mittel	4,7	6,4
6,60	7,0	7,7
»	7,0	7,0
»	7,5	8,0
»	7,6	8,0
Mittel	7,3	7,8.

Auch hiebei zeigte sich die Glasdicke der beiden Tafeln so vollkommen frei von irgend welchem Einfluſs, daſs es überflüssig erschien, dieselbe in der Tabelle aufzuführen.

Aehnliche Erscheinungen, wie die bisher beschriebenen beobachtet man auch, wenn man zwischen den beiden einseitig belegten Glasplatten noch eine dritte vollkommen unbelegte einschaltet, welche von beiden durch gleiche Zwischenräume getrennt ist. Dann zeigt die Zwischenplatte eine positive und eine negative Seite. Und zwar sind bei dieser Art des Versuches die gleichartigen Figuren auf den

Digitized by Google

vier Flächen immer nach derselben Seite, d. h. die positiven Figuren nach oben und die negativen nach unten gerichtet, oder umgekehrt.

Zwischen Gypsplatten treten ähnliche Erscheinungen auf. Nur sind in diesem Falle die kreisförmigen Figuren durch elliptische ersetzt, deren Axenrichtung immer von jener Platte bestimmt wird, auf welcher sich die Figur befindet, ohne Rücksicht darauf, welche Orientirung die krystallographischen Axen der anderen Platte haben mögen.

Da ich zuerst der Meinung war, dafs die in §. 3 beschriebenen Figuren ihre Entstehung wesentlich dem Uebereinandergreifen der einfachen Figuren zu danken hätten, so war es mir interessant den Procefs ins Detail zu verfolgen, welcher sich bei wiederholten Schlägen auf der Platte vollzieht. Zu dem Ende wurde als obere Platte eine kreisförmige unbelegte Glastafel angewendet, auf welche ein verticaler Glasring (ein abgeschnittener Glascylinder) gekittet war. In dieses Gefäfs wurde Wasser gegossen, das nun als obere Belegung diente. Auf diese Weise war es möglich, die Vorgänge während wiederholter Schläge genau zu beobachten. Hiebei ergab sich, dafs das Uebereinandergreifen der Figuren im Allgemeinen nur geringe Rolle spielt, dafs vielmehr nach mehreren Schlägen die entstehenden Figuren sofort eine andere Gestalt annehmen. In manchen Fällen blieben auch, nachdem der Rühmkorff'sche Apparat seine Thätigkeit bereits beendigt hatte, die einzelnen Staubtheilchen noch längere Zeit in lebhafter Bewegung. In Folge dessen entstanden alsdann eigenthümliche Staubanhäufungen, während die erstgebildeten Figuren fast vollkommen verschwanden.

Ein eingehendes Studium all dieser einzelnen Erscheinungen mufs ich auf spätere Zeiten versparen.

Die Mannigfaltigkeit der Formen, welche die Staubfiguren zwischen isolirenden Platten darboten, führten auf den Gedanken, den Grund derselben in der Verschiedenartigkeit der Entladung zu suchen.

War diese Vermuthung begründet, so mufsten auch die

Digitized by Google

altbekannten Lichtenberg'schen Figuren durch Aenderung der Entladungsform ähnliche Modificationen erleiden.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dafs dieſs wirklich der Fall ist, ja dafs man in diesen Figuren ein feines Prüfungsmittel für die Art der Entladung besitzt.

II.

Elektrische Staubfiguren als Prüfungsmittel für die Art der Entladung.

§. 4. Die äufsere Belegung einer kleinen Leydener Flasche wurde gut abgeleitet, während der Knopf der Flasche mit der einen Kugel eines Funkenmikrometers verbunden war. Von der anderen Kugel des Mikrometers führte ein Draht zu einer geraden Stricknadel, welche auf die unbelegte Fläche einer einseitig belegten Glasplatte vertical aufgesetzt war. Die auf der unteren Seite der Platte befindliche Belegung wurde sorgfältig zur Erde abgeleitet.

Dem Knopfe der Flasche stand ein Poldraht eines Rühmkorff'schen Apparates gegenüber. Die Stromunterbrechungen an diesem Apparate wurden mit der Hand vorgenommen und so die Flasche gerade bis zu jener Schlagweite geladen, welche erforderlich war, um den Raum zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers durchbrechen zu können.

Sobald der Funke zwischen diesen Kugeln übergesprungen war, wurde die als Zuleiter dienende Stricknadel mit Hülfe einer isolirenden Handhabe abgehoben, die Platte bestäubt, und die entstandene Figur abgedruckt. Es ist unerläfslich, die zuleitende Nadel vor dem Bestäuben und zwar isolirt abzuheben, da sonst leicht eine zweite Entladung der vielleicht auf das erstemal nicht vollständig entladenen Flasche stattfinden, und so die entstandene Figur beeinträchtigt werden könnte [1]).

Bei dieser Art des Versuches erscheinen nun die mannigfaltigsten und schönsten Modificationen der Lichtenberg'schen Figuren, je nachdem man die Funkenstrecken

1) Vgl. Riefs, die Lehre von der Reibungselektricität, Bd. II, S. 206.

Digitized by Google

verändert, gröfsere oder geringere Widerstände zwischen Mikrometer und Zuleiter einschaltet.

Sorgfältige Beobachtung des zwischen den Mikrometerkugeln überspringenden Funkens lehrte, dafs diese Modificationen durch die verschiedenen Arten der Entladung hervorgerufen werden, und dafs die einen Spuren einer einfachen Entladung sind, während die anderen alternirenden Entladungen entsprechen.

Hiebei ist es auffallend, dafs die negativen Figuren weit gröfsere Abwechslungen zeigen als die positiven, und dafs sich von ihnen Modificationen herstellen lassen, welche kaum mehr von positiven zu unterscheiden sind.

Die Figuren 6 bis 12 Taf. I sind sämmtlich durch Entladung einer negativ geladenen Flasche erhalten, während Fig. 13 bis 15 positive Figuren sind.

Ein Blick auf die Tafel genügt, um die Ueberzeugung zu gewähren, dafs die Lücke zwischen den positiven und negativen Figuren vollkommen ausgefüllt ist.

Fig. 6 zeigt die gewöhnliche negative Lichtenberg'sche Figur.

In Fig. 7 ist bereits ein kleines gelbes, d. h. positives Pünktchen bemerkbar.

In Fig. 8 entwickelt sich diefs Pünktchen zu einem feinstrahligen Stern.

Fig. 9 zeigt einen ähnlichen Stern, aber mit viel compacteren Strahlen, welche erst kurz vor Erreichung des äufseren Randes der Figur sich in feine Zweige verästeln. Hiebei liegt jedoch der gelbe Stern immer noch auf dem rothen Grunde des negativen Fleckes.

In Fig. 9 und 10 hingegen ist dieser Grund nur mehr zwischen den Hauptästen des Sternes bemerkbar, sowie als leiser Anflug eines röthlichen Ringes, welcher die Peripherie der Figur bildet.

Noch mehr gilt diefs von Fig. 11, während Fig. 12 selbst diesen äufseren Ring nicht mehr besitzt, und sich nur dadurch als negative Figur verräth, dafs sie scharf kreisförmig begränzt ist, und dafs die Strahlen in wenigen soliden Bü-

Digitized by Google

scheln vom Centrum ausfahren, um sich erst gegen die Peripherie zu verästeln.

Ladet man hingegen die Flasche mit positiver Elektricität, so erhält man die Figuren 13, 14 oder 15.

Ohne Kenntnifs der verschiedenen Zwischenstufen käme man wohl kaum auf den Gedanken, dafs die Figuren 11 und 12 als negative zu betrachten seyen, und auch trotz der fast unmerklichen Uebergänge dürfte immer noch der Zweifel auftauchen, ob nicht etwa die Leydener Flasche sich aus dem Rühmkorff das einemal mit der einen, das anderemal mit der anderen Elektricitätsart lade, auch wenn ihrem Knopfe stets derselbe Pol des Inductoriums gegenübersteht. Dafs dem nicht so ist, geht einfach aus dem Umstande hervor, dafs man durch Polwechsel stets unzweideutig positive Figuren wie Fig. 14 oder 15 erhält.

Die in der Tafel mitgetheilten Figuren sind von verschiedenen Dimensionen. Sie wurden nicht bei ein und derselben Versuchsreihe erhalten, aber so ausgewählt, wie sie der Reihe nach entstehen, wenn allmählige oft kaum merkbare Veränderungen im Schliefsungsbogen eintreten.

Stellt man nämlich mehrere Male nacheinander denselben Versuch an, so kann es doch eintreten, dafs man einmal eine bestimmte Figur erhält, das anderemal eine der benachbarten. Hat man z. B. bei bestimmten Widerständen und Funkenstrecken Fig. 10 erhalten, so genügt ein leises Anhauchen den Mikrometerkugeln, um bei einer Wiederholung des Versuches sofort Fig. 8 zu erzeugen. In solchen Fällen gehen aber die Aenderungen im Charakter der Figur jederzeit mit entsprechenden Aenderungen in den Dimensionen Hand in Hand. So verrathen z. B. auch die den positiven nächststehenden negativen Figuren wie Fig. 11 und 12 ihre wahre Natur stets dadurch, dafs nach Polwechsel viel gröfsere Figuren, nämlich wirklich positive, erscheinen.

Blickt man jetzt noch einmal auf die Figuren zwischen zwei isolirenden Flächen zurück, so erkennt man sofort die vollkommene Analogie zwischen jenen und den zuletzt be-

Digitized by Google

schriebenen Erscheinungen. Hier wie dort bestehen die negativen Figuren bald aus kleinen Flecken in kleinen staubfreien Ringen, bald aus gröfseren Flecken mit Sternchen im Innern, die positiven hingegen das einemal aus einfachen Sternen, das anderemal aus Strahlenkränzen mit rothen Scheibchen im Centrum.

Dabei stellt sich hier wie dort heraus, dafs beide Klassen von Figuren einander entsprechen. Während bei den Versuchen zwischen isolirenden Platten jederzeit einfache Flecke auf der einen Platte von einfachen Sternen, auf der anderen begleitet sind, Flecke mit strahligem Centrum aber von solchen mit strahligem Kranze, so sind auch bei den eben beschriebenen Versuchen die Figuren 6 und 13 sowie 7 bis 12 und 14 bis 15 einander zugeordnet. Hat man bei einer bestimmten Anordnung einen reinen negativen Fleck erhalten, so entsteht nach Polwechsel ein einfach positiver Stern, und umgekehrt.

Eine kleine Abweichung von der einfachen Figur, wie man sie in Fig. 7 sieht, oder ein Stern mit kleinem Kreise im Innern, ist jedoch dabei nicht ausgeschlossen.

§. 4. Betrachtet man die zusammengesetzten Figuren aufmerksam, indem man beachtet, dafs man das einemal eine positive Figur in einer negativen, das anderemal eine negative in einer positiven vor sich hat, so liegt der Gedanke nahe, dafs sie oscillatorischen oder alternirenden Entladungen ihren Ursprung verdanken.

Auf die Feststellung dieser Thatsache war zunächst mein Augenmerk gerichtet. Ich veränderte deshalb bei einer Versuchsreihe die Funkenstrecke, bei einer anderen wurden variable Widerstände zwischen Mikrometer und Platte eingeschaltet.

In beiden Fällen machten die Aenderungen im Schliefsungsbogen einen entschiedenen Einflufs auf die Gestalt der Figuren geltend.

So lange bei der ersten Versuchsreihe die Funkenstrecke am Mikrometer ganz kurz war, nämlich kleiner als 0,6^{mm}

Digitized by Google

wurden immer nur einfache Figuren erhalten. Nach Ueberschreiten dieser Gränze traten zusammengesetzte auf, welche sich allmählig immer mehr von dem Charakter der einfachen entfernten. Bei fortgesetzter Vergrößerung der Funkenstrecke verlor sich jedoch diese Eigenthümlichkeit wieder mehr und mehr, bis endlich nach Ueberschreitung von 2^{mm} abermals nur einfache Figuren erschienen.

Aehnliche Ergebnisse lieferten Veränderungen des Widerstandes. Nachdem der unvermeidliche Widerstand noch mehr herabgedrückt war als bei der obigen Versuchsreihe, ergaben sich selbst bei 1^{mm} Schlagweite noch einfache Figuren. Wurde hingegen eine Wassersäule (Brunnenwasser) von 5^{mm} Länge und 5,46 Quadratmillimeter Querschnitt eingeschaltet, so traten zusammengesetzte Figuren auf, welche sich bei zunehmendem Widerstande mehr und mehr ausbildeten, bis sie endlich bei einem Wasserwiderstande von 30^{mm} Länge wieder die einfache Form annahmen. Trotzdem unterscheiden sich diese einfachen Figuren ganz wesentlich von denen auf der Tafel abgebildeten, welche sämmtlich bei geringen Widerständen und kleinen Schlagweiten (1 bis 2^{mm}) erhalten wurden. Grofse Widerstände bewirken nämlich Verzerrungen der Figuren, wodurch die Symmetrie erheblich gestört wird.

Selbst wenn man die Entladung des Rühmkorff'schen Apparates unmittelbar, d. h. ohne Einschaltung einer Flasche auf die Tafel vor sich gehen läfst, macht die Einführung eines längeren feuchten Leiters ihren Einfluſs in demselben Sinne auf die dort entstehenden sehr complicirten Figuren geltend.

Bei den Versuchen, bei welchen eine Funkenstrecke vorhanden war, wurde der überspringende Funke mit Aufmerksamkeit beobachtet, und auch hieraus das Resultat gezogen, dafs in allen Fällen, in welchen dieser Funke unzweideutig den Charakter der einfachen Entladung an sich trägt, auch die entstehenden Figuren einfache sind. Erhielt ich hingegen zusammengesetzte Figuren, so war auch der Funke

Digitized by Google

weifs und leuchtend oder es gingen mehre Funken gleichzeitig über. Uebrigens sind die überspringenden Funken ebenso mannigfaltig gestaltet, wie die Staubfiguren, und die bisher veröffentlichten Beschreibungen der Funken beziehen sich nur auf wenige ganz besonders ausgesprochene Typen.

Besonders auffallend ist auch der Zusammenhang zwischen dem Charakter der Figur und dem in der Flasche verbleibenden Rückstande. So oft man eine einfache Figur erhält, ist die Flasche nur unvollständig entladen, während nach dem Entstehen von zusammengesetzten Figuren kaum mehr Spuren von Rückständen zu entdecken waren. Die Figuren 11 und 12 z. B. entsprechen der vollkommenen Entladung.

Fafst man alle diese Thatsachen zusammen, so kann es wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, *dafs einfache Entladungen einfache Figuren hervorrufen, während zusammengesetzte Figuren alternirenden Entladungen entsprechen* [1]).

Eine strengere Begründung dieser Behauptung, sowie eine weitere Erforschung der unglaublich mannigfaltigen Variationen, deren die hier beschriebenen Figuren fähig sind, und die nicht einmal andeutungsweise erwähnt werden konnten, mufs späteren Mittheilungen vorbehalten werden.

München am 12. Januar 1870.

1) Man darf diesen Satz jedoch nicht umkehren. Es wird nämlich sowohl durch theoretische Ueberlegungen als durch Beobachtungen wahrscheinlich gemacht, dafs manchmal alternirende Entladungen einfache Figuren erzeugen, aber niemals umgekehrt.

Digitized by Google

VII. *Bildungsgesetze der Kundt'schen Staubfigur. Experimental-Untersuchung von Theodor Karrafs.*

Im CXXXVI. Bande dieser Annalen S. 612 bespricht Hr. Prof. Kundt die von ihm zuerst auf leitenden Oberflächen dargestellte elektrische Staubfigur. Unter den dort angegebenen Resultaten war mir der Umstand auffällig, dafs die Quantität der Ladung der Flasche bei gleichem Abstand der Spitze oder Kugel von der Platte von geringerem Einflufs seyn sollte, als etwa eine Aenderung des Abstandes.

Um darüber ins Klare zu kommen, habe ich selbst im Seminar des Hrn. Prof. Knoblauch eine Reihe von Versuchen über die Kundt'sche Staubfigur angestellt, deren Ergebnisse ich im Vorliegenden mittheilen will.

Die Methode, deren ich mich zur Erzeugung der Figuren bediente, war die von Hrn. Kundt als beste empfohlene [1]). Eine Leydner Flasche von etwa $1\frac{1}{4}$ □′ innerer Belegung stand mit ihrer äufseren Oberfläche in leitender Verbindung mit einer Metallscheibe. Dieser gegenüber war unverrückbar ein isolirter Metalldraht befestigt, von welchem das eine, in eine Kugel auslaufende Ende in metallisch leitende Verbindung mit der inneren Belegung der Flasche gebracht werden konnte; das andere Ende trug eine feine Stahlnadel.

Hr. Prof. Kundt hatte bemerkt, dafs es zur Erzeugung der Figur nicht nöthig sey, dafs Spitze und Platte, beide zugleich, elektrisirt würden, sie entstand vielmehr ganz gut, wenn aus der Spitze, auf die nicht elektrisirte Platte Elektricität strömte. Diesen Umstand erwägend isolirte ich die Platte mittelst Glas und stellte nur an einer Stelle des Randes die Berührung mit der äufseren Belegung der Flasche her, damit die Figur sich nicht etwa bei ungenügender Leitung zwischen Platte und äufserer Belegung dennoch bilden

1) Diese Annalen Bd. CXXXVI, S. 614, No. 4.

Digitized by Google

möchte wegen der Leitung mit dem Fufsboden. Da ich mich darauf beschränken wollte, die Gesetze der Bildung jener Figur zu ermitteln, wenn sich die Elektricitäten der inneren und äufseren Belegung einer Leydner Flasche ausgleichen, so glaube ich hierdurch einer möglichen Fehlerquelle vorgebeugt zu haben.

Als Platten benutzte ich etwa 27 Cm. im Durchmesser haltende Messingscheiben, deren Oberflächen verschieden bearbeitet waren: die eine war wolkig matt geschliffen, die zweite war fein geritzt so, dafs die zwei Richtungen des Striches rechtwinklig gegen einander gerichtet waren, und die dritte Scheibe war polirt. Das zu verwendende Pulver anlangend habe auch ich gefunden, dafs Lycopodium am brauchbarsten sey; aufser den von Hrn. Prof. Kundt angeführten Pulvern habe ich noch zu benutzen versucht: präcipitirten Schwefel, ein Gemenge von Schwefel und Mennige, ferner Graphit und endlich präcipitirte Kieselsäure. Die ersten beiden zeigten wohl unter günstigen Umständen die Figur, nicht aber der Graphit, während die Kieselsäure wieder eine Figur gab. Diese Figur jedoch war von der Kundt'schen wesentlich verschieden und dürfte zu Messungen auch wohl nicht recht geeignet seyn. Lothrecht unter der ausströmenden Spitze bildet sich ein Mittelpunkt, von dem aus die Kieselsäure radial fortgeschleudert ist, doch so, dafs kleine zurückgebliebene Mengen des Pulvers die Spuren der Radien deutlich zeigen. Das herausgeschleuderte Pulver bildet dann aufserhalb der entblöfsten Fläche einen dicht bedeckten Ring, gleichsam einen Wall, von deutlich erkennbarer Breite. Aber in wenigen Fällen nur war dessen innere Begränzung ein Kreis, ziemlich häufig wurde sie unregelmäfsig gelappt beobachtet, während bei Weitem am häufigsten eine regelmäfsige Rosettenform sich zeigte, deren Ausbuchtungen aber wieder nach ihrer Anzahl nicht constant waren.

Einsehend, dafs ich mit Kieselsäure zu einem befriedigenden Resultat nicht würde gelangen können, kehrte ich wieder zum Lycopodium zurück, und stellte mit ihm die

Digitized by Google

Figuren her. In den unten folgenden Tabellen sind die gewonnenen Resultate niedergelegt. Wie Hr. Prof. Kundt bezeichne ich darin mit A den in Millimetern gemessenen Abstand der Spitze resp. Kugel von der Platte; E soll die in der geladenen Flasche enthaltene Quantität der Elektrität seyn. Diese Quantität wurde mit Hülfe einer Maafsflasche bestimmt, an welcher der Abstand der beiden Kugeln bei allen Untersuchungen derselbe blieb, so dafs die einmal angenommene Einheit als überall constant angesehen werden kann. Abweichend von Hrn. Prof. Kundt gebe ich anstatt der Durchmesser der erzeugten Figuren deren Halbmesser an; ich werde sie ϱ nennen und ihre Länge in Millimetern verzeichnen.

Die Einrichtung der Tabelle ist nun so, dafs in den Horizontalreihen die ϱ angegeben sind, welche bei einem constanten A erhalten wurden, die Verticalreihen zeigen die ϱ, welche bei festgehaltenem E beobachtet worden sind. Mit einem (+.) habe ich das Ueberschlagen eines Funkens bezeichnet. Es konnten nicht alle Versuchsreihen bis zu diesem natürlichen Abschlufs fortgeführt werden, weil eine zu grofse Schlagweite bei den Dimensionen der benutzten Flasche eine Selbstentladung derselben befürchten liefs.

1. Die Flasche wurde mit *negativer* Elektricität geladen. Ich erhielt

α. bei Anwendung der Stahlnadel.

I. Auf der wolkigen Platte:

	$E=2$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$A=5$	12,25	16,2	18,3	+.							
$=10$	18,0	23,7	26,6	27,75	30,25	31,4	32,34	32,5	33,0	+.	
$=15$	25,5	31,2	37,37	39,5	41,1	43,5	44,5	45,4	46,0	46,6	47,43
$=20$	30,8	40,3	47,5	52,5	54,5	57,4	60,6	62,5	63,5	64,25	
$=25$	38,8	50,4	56,89	66,2	68,0	69,75					

Digitized by Google

II. Auf der geritzten Platte.

	E=2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A=10	18,25		26,5		30,3		32,5		+.				
=15	23,0		39,38		44,75		46,65		50,0				52,5
=20	26,25		46,9		53,0		57,0				58,75		

III. Auf der polirten Platte.

	E=2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A=10	15		25,9		30,5		33,5		+.				
=15			38,4		44,0		45,8		49,0				51,8
=20			47,58		56,87		60,25				64,9		67,12
=25			60,16		69,3				79,0				82,5

β. Bei Anwendung einer polirten Kugel von 10^{mm} Durchmesser wurden durchaus keine Staubfiguren erhalten, obgleich die Elektricität deutlich hörbar überging.

2. Die Flasche wurde mit *positiver Elektricität* geladen.

α. Bei Anwendung derselben Stahlnadel, wie sub 1.*α.*

Höchst selten nur wurde unter diesen Umständen bei Platte I und II, also bei denen mit rauher Oberfläche, eine regelmäfsige Figur erhalten. Bald haftete das Lycopodium nirgends, bald nur an einigen vereinzelten Flecken. So ergaben unter den an einem Tage gemachten 10 Versuchen 3 gar kein Resultat, 2 gaben Figuren, die allenfalls vollständig kreisrund genannt werden konnten und bei den übrigen 5 wurden ganz unregelmäfsige Umrisse beobachtet, wobei sich übrigens eine Vorliebe für elliptische Bildung bemerkbar machte. Hier stellte sich also das Verhältnifs folgendermafsen heraus:

Digitized by Google

Unter zehn Versuchen waren

ohne jedes Resultat	mit *kreisrunden* Figuren	mit *unregelmäfsigen* Figuren
3	2	5

oder

30 Proc.	20 Proc.	50 Proc.

Anders gestaltete sich die Sache bei der polirten Scheibe Unter 38 an demselben Tage wie die vorigen gemachten Versuchen gaben 3 nicht eine Spur von Anheftung, 16 vollkommen kreisrunde Figuren; 7 andere Figuren waren scharf begränzt, aber elliptisch, und in 12 Fällen wurden unregelmäfsige Gebilde beobachtet. Sonach waren hier:

Unter 38 Fällen

ohne jedes Resultat	mit *kreisrunden* scharfen Figuren	mit *elliptischen* scharfen Figuren	mit *unregelmäfsigen Gebilden*
3	16	7	12

oder

7,8945 Proc.	42,1040 Proc.	18,4205 Proc.	31,5780 Proc.

Diese Tabelle läfst sich jedoch in solcher Form mit der vorigen noch nicht vergleichen. Sollen wir die scharf begränzten elliptischen Figuren zu den unregelmäfsigen rechnen, oder dürfen wir sie mit den kreisrunden zusammenthun? Ohne die gröfsere Berechtigung für den einen oder anderen Fall festzustellen, thun wir beides. Darnach stellt sich gleich in Procenten ausgedrückt das Verhältnifs:

entweder

ohne Resultat	mit *kreisrunden* Figuren	mit *unregelmäfsigen* Gebilden
8 Proc.	42 Proc.	50 Proc.

oder

ohne Resultat	mit *scharfen regelmäfsigen* Figuren	mit *unregelmäfsigen* Gebilden
8 Proc.	60,5 Proc.	31,5 Proc.

Durch die Umformung ist jetzt die Vergleichung ermöglicht, aber welche von den beiden letzten Tabellen wir

Digitized by Google

auch wählen, immer zeigt es sich, *dafs auf der polirten Platte bei positiver Ladung die Figuren ungleich häufiger sich bilden, als auf den rauhen Platten.*

β. Bei Anwendung derselben Kugel, wie bei negativer Ladung wurden ebenso wenig, wie dort irgend welche Staubfiguren erhalten.

Bevor ich mich zu der Besprechung der Tabellen wende, mufs ich noch einige Bemerkungen vorausschicken.

Wenn die Entladung der Flasche durch *Ueberschlag* erfolgte, war immer ein von Lycopodium freier Fleck von 2^{mm} Durchmesser senkrecht unter der Spitze vorhanden. Aufserhalb desselben war dann eine bedeckte Fläche. *Dafs diese Fläche nach Aufsen scharf begränzt wäre, habe ich bei negativer Ladung nie beobachtet; bei positiver bildete sie immer einen scharfen Kreis.* Aufserdem zeigte im ersten Falle die Gröfse dieser Fläche eine so geringe Abhängigkeit von allen den Momenten, die sonst in der ganzen Erscheinung Aenderung hervorzubringen pflegen, dafs sie eben weiter nicht beachtet zu werden braucht. *Die Gröfse des Kreises bei positiver Funkenentladung dagegen variirte mit der Entfernung der Spitze und der Quantität der Elektricität.*

Im Uebrigen war bei positiver Ladung unter sonst gleichen Umständen ein solches Schwanken in den Gröfsenverhältnissen der wirklich scharfen Figuren zu bemerken, dafs das Aufstellen eines Durchschnittwerthes als ungerechtfertigt erscheinen mufste.

Eine andere Eigenthümlichkeit bei positiver Ladung der Flasche war noch die, dafs beim Abschütteln [1]) des Lycopodiums aufserhalb der Fläche, auf welcher solches haften sollte, das dort aufgestreute Pulver nicht alles herabfiel: rings um die Figur nur war das Abfallen vollständig bis zu

1) Durch Abschütteln werden die Figuren schärfer als durch Blasen. Ich erfafste die Scheibe mit einer Hand, hielt sie vertical und stiefs sie kurz gegen einen Tisch. Dadurch staubte das Lycopodium weniger im Zimmer und es konnte fast alles aufgesammelt und zu den weiteren Versuchen wieder benutzt werden.

Digitized by Google

einer in den einzelnen Fällen schwankenden Entfernung, dann folgte wieder eine dünne anhaftende Pulverschicht, die aber nicht so stark war, als die im inneren Ringe; auch diese war weder durch Schütteln noch durch Blasen zu entfernen. Bei den regelmäfsigen Figuren bildete die entblöfste Fläche einen concentrischen Ring, dessen Breite in den verschiedenen Fällen zwischen 20 bis 45^{mm} schwankte. Dieselbe Erscheinung wurde zwar auch bei negativer Ladung der Flasche beobachtet, dort jedoch nur ausnahmsweise bei grofsem Abstand der Nadel und stärkeren Ladungen. Ich wandte eine Flasche von etwa 6 □′ Oberfläche an und eine Elektricitätsmenge von 15 bis 35 meiner Einheiten und sah hierbei diesen Ring öfter.

Im Laufe der Untersuchungen bemerkte ich eine Abhängigkeit der Gröfse der Figuren von der Dicke der Lycopodiumschicht. Sie zu bestimmen versuchte ich weiter nicht, nur im Allgemeinen kann ich daher aussprechen, dafs mit der Dicke der Schicht die Gröfse der Figur wächst, glaube aber, dafs eine obere und untere Gränze jedenfalls existirt.

Stellen wir nun die in der Tabelle durch Zahlen belegten Resultate zusammen, so lassen sich folgende Punkte als sicher betrachten:

1) Bei Ausströmen *negativer* Elektricität aus einer Spitze auf eine mit Lycopodium bedeckte leitende Platte, die als positive Elektrode dient, *wird die Figur jedesmal erhalten*; bei Ausströmen *positiver* Elektricität auf die negative Platte *entsteht die Figur nur zuweilen.*

2) Bei Aufströmen *negativer* Elektricität auf die positive Platte wird die Figur auf, in Betreff der *Rauhigkeit verschiedenen Oberflächen gleich leicht erhalten.*

3) Bei Aufströmen *positiver* Elektricität auf die negative Platte *erscheint die Figur leichter auf polirten, als auf rauhen Oberflächen.*

4) Die *Gröfse* der Figuren ist bei *gleicher negativer* Ladung der Flasche *constant*, bei *positiver nicht.*

5) Das *Zunahmeverhältnifs* der Figuren bei *verschiedenen*

Digitized by Google

negativen Ladungen ist auf den *verschiedenen Oberflächen das gleiche.*

6) Bei *gleichem Abstand* der ausströmenden Spitze *nehmen bei negativer Ladung die Radien der Kreise zu mit der Quantität der Elektricität.*

7) Bei *gleicher Quantität* der ausströmenden negativen Elektricität *nehmen die Radien zu mit dem Abstand der Spitze.*

Wenn auch nach No. 4 die bei Ausströmen positiver Elektricität erhaltenen Figuren nicht constante Gröfse haben, so läfst sich doch im Allgemeinen auch als giltig aussprechen, dafs bei Aufströmen positiver Elektricität die Gröfse der Figur zunimmt mit der Quantität der Elektricität und dem Abstand der ausströmenden Spitze, wie diefs unter 6) und 7) für negative Elektricität mit voller Strenge hingestellt werden konnte.

Während die oben ausgesprochenen Resultate sich unmittelbar aus den mitgetheilten Tabellen ablesen lassen, bedarf No. 5 noch einiger Erläuterung.

Die oben [1]) für die gewölkt mattgeschliffene Platte gegebene Tabelle ist in gröfserer Vollständigkeit hergestellt, als die andern beiden. Die einzelnen Zahlenangaben aller jedoch sind der Durchschnitt von gegen 30 beobachteten Werthen, zu deren Controlle andere unter den verschiedenen atmosphärischen Zuständen gemacht wurden. Durch solches Verfahren gewann ich in Tabelle I gewissermaafsen eine Norm, wonach andere Versuche dann beurtheilt werden konnten. Gleich genau, aber eben nicht so vollständig sind auch die andern Tabellen angefertigt. Die Vergleichung nun aller dieser Tabellen, auf welche es bei No. 5 ankommt, ist wesentlich erleichtert, wenn die Zunahme graphisch dargestellt wird. Ich trage die Elektricitätsmengen als Abscissen ab und die Halbmesser der Figuren als Ordinaten. Der continuirliche Zug, welcher die Endpunkte der Ordinaten verbindet, giebt dann in seinem Verlauf ein anschauliches Bild für das Wachsen der Halbmesser. Construirt man

1) S. 162.

Digitized by Google

auf die gleiche Weise die Curven für die drei mitgetheilten Tabellen, so fällt in einigen Fällen die Curve einer Versuchsreihe mit der einer anderen ihrem ganzen Verlauf nach zusammen, in anderen bleiben die erhaltenen Curven überall in gleichem Abstand von einander oder drittens ist keins von beiden der Fall, sie schneiden sich wohl gar und zeigen noch andere relative Unregelmäfsigkeiten. Diese alle sind aber so klein, dafs sie ungezwungen irgend welchen der bei elektrischen Versuchen so häufigen Störungen zugeschrieben werden können. Vernachlässigen wir aber diese Unregelmäfsigkeiten, so geht der dritte Fall in einen der beiden anderen über, und haben wir nun blos zusammenfallende oder mit constantem Abstande gleichlaufende Curven, so läfst sich wohl der Satz, wie es oben geschehen, so aufstellen: das Zunahmeverhältnifs der Figuren bei verschiedenen negativen Ladungen ist auf den verschiedenen Oberflächen das gleiche.

Halle, im März 1870.

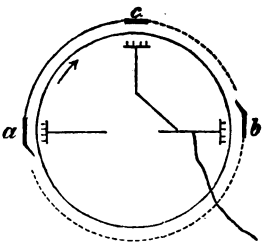
VIII. *Elektrophormaschine zum Laden von Batterien; von P. Riefs.*

Die neue Elektrophormaschine des Dr. Holtz, deren Einrichtung und Spiel ich beschrieben habe (Ak. Monatsber. 1870, S. 6), liefert weit längere Funken und ist dem Polwechsel weniger unterworfen, als seine erste Maschine, aber sie steht dieser an Ergiebigkeit nach. Die Anforderung, die man bei Untersuchungen in den bei Weitem häufigsten Fällen an eine Elektricitätsquelle stellt, ist nicht, dafs sie zuletzt Elektricität von grofser Dichtigkeit, sondern dafs sie von Anfang an in kürzester Zeit eine grofse Elektricitätsmenge liefere, die sogleich abgeleitet, hauptsächlich zur Ladung gröfserer Batterien benutzt wird. Dabei läfst nun die

Digitized by Google

neue Maschine zu wünschen übrig, ist aber durch eine geringe Abänderung so einzurichten, dafs sie der alten an Ergiebigkeit gleichkommt. Ich glaube durch Beschreibung dieser Aenderung den mit elektrischen Versuchen Beschäftigten nützlich zu werden.

Die neue Holtz'sche Maschine, die ich als bekannt voraussetze, besitzt vier Papierkuchen, von denen je zwei zusammenhangen, und vier Metallkämme, von welchen zwei dauernd mit einander metallisch verbunden sind. Man lasse von diesen verbundenen Kämmen den einen fort, und ebenso den ihm gegenüberstehenden Papierkuchen, und verbinde den stehen gebliebenen Kamm mit der in der Drehungsrichtung der Scheibe folgenden Elektrode, die vollkommen zur Erde abgeleitet wird. Es ist nützlich, dafs dieser Kamm mit dem zugehörigen Papierkuchen gleichweit von den beiden Elektrodenkämmen, also vertical stehe. Das Schema der Maschine ist demnach folgendes:



Der ausgezogene Kreis entspricht der rotirenden, der punktirte der ruhenden Scheibe der Maschine. *a* und *c* sind die durch einen Papierstreifen mit einander verbundenen Papierkuchen, *b* ist der einzeln stehende Kuchen. Die Kämme und ihre Metallverbindungen sind für sich deutlich.

Die Maschine ist bei offenen oder geschlossenen Elektroden besonders leicht am Kuchen *b* zu erregen. Verfolgen wir die Rotation der Scheibe vom Kuchen *a* aus. Die Scheibe ist durch den Kamm bei *a* mit Elektricität versehen worden, von der ein Theil am verticalen Kamme verloren geht, so dafs sie, an den Kuchen *b* tretend, diesen nur mit

Digitized by Google

dem zurückgebliebenen Theil erregt. Hierdurch wird aber die Wirkung der Maschine nur bei den ersten Umdrehungen der Scheibe verringert, wie sich folgendermaafsen ergiebt. Der Papierkuchen *b* wird, wie nach einem bekannten Influenzversuche jeder zugespitzte Leiter (Riefs Elektricitätslehre 1, 257), durch die seiner Spitze zugewandte Elektricität der rotirenden Scheibe erregt und mit dieser gleichnamig elektrisch. Der zugespitzte Theil des Kuchens, der aus Carton gefertigt in den Ausschnitt der ruhenden Scheibe hineinragt, läfst die entgegengesetzte Elektricität ausströmen und diese vernichtet die Elektricität der nächsten Fläche der rotirenden Scheibe. Der Kuchen, durch die ruhende Scheibe von der beweglichen getrennt, kann aber von einer bestimmten Elektricitätsmenge nur bis zu einem bestimmten Grade erregt werden; hat er diesen Grad erreicht, so nimmt er keine Elektricität mehr auf, und die Influenzirung trifft allein seinen freiliegenden Theil, nämlich das mit ihm verbundene Cartonstück, das dazu eine sehr günstige Lage hat. Der Spitze nämlich des Cartons kommt die rotirende Scheibe mit Einer Elektricitätsart entgegen und seiner Basis liegt der Theil dieser Scheibe nahe, der durch den Metallkamm bereits die entgegengesetzte Elektricitätsart erhalten hat. Es tritt dann die von Poggendorff bemerkte Erscheinung ein (Ann. Bd. 139, S. 159), dafs die Spitze des Cartons die eine, seine Basis die andere Elektricitätsart leuchtend ausströmen läfst. Aber durch die Ausströmung von der Basis des Cartons auf die rotirende Scheibe wird die Elektricitätsmenge vermindert, die dem Kamme bei *a* durch die Scheibe zugeführt werden soll, es ist daher vortheilhaft, diese Ausströmung zu verzögern, wenn nicht zu verhindern. Diefs bewirkt der oben erwähnte Verlust, den die Elektricität der rotirenden Scheibe am verticalen Kamme erfährt, da hierdurch die Zeit verlängert wird, während welcher der Kuchen *b* noch Elektricität aufnimmt. Zugleich wirkt der Kuchen *b*, wenn er auch weniger stark elektrisch ist, als an der alten Maschine, kräftiger auf den ihm gegenüberliegenden Metallkamm, weil dieser hier vollkommen abgeleitet

Digitized by Google

ist. Die von diesem Kamme der Scheibe mitgetheilte Elektricität ist keinem Verluste durch einen Metallkamm ausgesetzt, tritt in den isolirten Kamm ein und verstärkt die daselbst durch den Kuchen *a* erregte Elektricität. Es ist daher theoretisch gerechtfertigt, dafs diese Maschine, mit drei Kämmen und Kuchen, der alten nur mit zwei Kämmen und Kuchen versehenen an Ergiebigkeit nicht nachsteht.

Die beschriebene Einrichtung ist an einer Holtz'schen Maschine beliebiger Construction ohne Schwierigkeit anzubringen. Meine früher zur Batterieladung benutzte Maschine mit durchgehender Axe, die jene Einrichtung am leichtesten zuliefs, mufste verworfen werden, weil der Querbalken aus Hartkautschuk nicht mehr genügend isolirte. An meiner neuen Maschine ist die Scheibe, von $15\frac{1}{2}$ par. Zoll Durchmesser, am Ende der Axe befestigt, jede der beiden Elektroden auf einem Glasstabe isolirt, die Cartonspitzen sind, gegen die Gewohnheit der Mechaniker, auf der *äufsern* Fläche der ruhenden Scheibe befestigt. Auf den vollkommen abgeleiteten Stiel des einen Elektrodenkammes wurde eine Messinghülse aufgesteckt; diese trägt einen zu einem Quadranten gebogenen Draht, der in einer Kugel und einem kurzen, normal gegen die Scheibe gerichteten Zapfen endigt, auf welchen ein leichter verticaler Metallkamm aufgesteckt wird. Diesem gegenüber wurde, wie es das Schema verlangt, ein Papierkuchen auf der ruhenden Scheibe mit Wachs befestigt und durch einen Papierstreifen mit dem Kuchen der isolirten Elektrode verbunden. Es ist nicht nöthig, dafs der verticale Kamm der rotirenden Scheibe so nahe trete, wie die Elektrodenkämme. Die Spitzen des Kammes bleiben bei mir zufällig $\frac{1}{2}$ Zoll von der Scheibe entfernt und erfüllen ihren Zweck vollkommen. Die Maschine ladet eine Batterie beliebiger Gröfse aufserordentlich schnell, bedarf nach längerer Ruhe selten einer erneuten Erregung und so oft ich sie auch bisher zur Batterieladung und zu langen Funken gebraucht habe, hat sie noch kein Beispiel eines Polwechsels gegeben. Obgleich die Maschine in dieser Einrichtung hauptsächlich für die Batterie bestimmt

Digitized by Google

ist, so genügt sie, wenn man nicht, wie man leicht kann die Holtz'sche Einrichtung wieder herstellen will, auch zur Hervorbringung von Lichterscheinungen. Ohne Flaschen erhält man hellleuchtende Funkenströme von mehr als Zolleslänge und Büschel von ziemlicher Ausdehnung. Mit zwei an die Elektroden angesetzten Flaschen aus dickem Glase von $6\frac{3}{5}$ Quadratzoll innerer Belegung (die hier, da die eine Elektrode abgeleitet ist, eine Franklin'sche Batterie bilden) habe ich Geifsler'sche Röhren gut leuchten gemacht und zwischen Kugeln von $10\frac{4}{5}$ par. Lin. Durchmesser reichliche Funken von $4\frac{1}{2}$ Zoll Länge erhalten.

IX. *Die Messung der Lichtabsorption durchsichtiger Medien mittelst des Spectralapparates;* von *C. Vierordt*,

Professor der Physiologie in Tübingen.

Im Verlauf meiner photometrischen Studien, von denen ich im vorigen Jahrgang dieser Annalen einen vorläufigen Bericht gegeben habe, wurde ich auf eine einfache Methode geführt, welche die Stärke der Absorptionskraft farbiger Medien für die verschiedenen Spectralfarben, also auch die gesammte Lichtabsorption solcher Medien, schnell und sicher zu bestimmen erlaubt.

Um diese, meines Wissens bisjetzt noch nicht in zufriedenstellender Weise behandelte Aufgabe zu lösen, mufs am Spectralapparat die Weite der Eintrittsspalte für das Licht in ihrer oberen und unteren Hälfte beliebig verändert werden können. Der eine Rand der Spalte ist beiden Hälften gemeinsam und fest, während der andere von zwei beweglichen Platten, einer oberen und unteren, gebildet wird. Jede dieser Platten wird durch eine besondere Mikrometerschraube bewegt, die mit einer Trommel versehen ist, welche die Spaltweite unmittelbar ablesen läfst. Zwei auf die Mitte der Spaltendeckel senkrecht angebrachte Stifte

Digitized by Google

gestatten, vor der oberen Spalte durchsichtige Körper: Glasplatten, organische Gewebe, farbige Flüssigkeiten in Glaströgchen usw. anbringen zu können.

Das durch das Fernrohr betrachtete spectrale Sehfeld giebt somit im oberen Theil das (der unteren Spalte entsprechende) reine Spectrum der Lichtquelle; im unteren Theil das durch das vorgelegte durchsichtige Medium veränderte Spectrum dieser Lichtquelle. Dieses Spectrum zeigt in allen seinen Bezirken eine Abnahme der Lichtstärke, die an gewissen Stellen so weit geht, dafs die bekannten Absorptionsbänder entstehen, welche für so viele farbige Medien charakteristisch sind. Die Absorptionsbänder vieler diaphanen Medien wurden namentlich von Valentin (in seiner verdienstlichen Schrift: der Gebrauch des Spectroskopes usw. Leipzig 1863) genauer beschrieben; ein Versuch, die Lichtstärke der helleren Parthien solcher Spectren zu messen, bisjetzt aber noch nicht gemacht.

Ich habe demnach die einfache, von dem Auge mit vollkommener Exactheit zu lösende Aufgabe, die untere Spalte so lange zu verkleinern, bis die zu untersuchende Spectralfarbe genau dieselbe Intensität zeigt, wie der analoge Farbenbezirk des andern Spectrums. Verschiebbare Blendungen im Beobachtungsfernrohr, welche sämmliche Theile des Spectrums abblenden, aufser die zu untersuchende Stelle, sind zu diesem Zweck unerläfslich.

Absorbirt ein farbiger Körper Strahlen von bestimmter Brechbarkeit mit besonderer Intensität, so verwende ich zur Schwächung der Lichtstärke der unteren Spalte zunächst ein Rauchglas von bestimmter lichtschwächender Kraft. Die unschätzbare Eigenschaft dieser Gläser, alle Spectralfarben gleichmäfsig abzuschwächen, macht dieselbe zu genanntem Zweck ganz unentbehrlich. Ist durch das Rauchglas das Spectrum gehörig abgeschwächt, so wird die vollständige Gleichheit der Lichtstärken beider Spectren durch mäfsige Verkleinerung der unteren Spalte schnell hergestellt.

Diese Methode, deren genauere Schilderung ich mir für

Digitized by Google

eine spätere Gelegenheit vorbehalte, gestattet jede wünschenswerthe Verwendung; sie kann selbst zur quantitativen chemischen Analyse von Lösungen gefärbter Körper, z. B. des Blutfarbstoffes, gebraucht werden und bietet den weiteren für physiologische Zwecke sehr erheblichen Vortheil, dafs Minimalmengen gefärbter Flüssigkeiten, in einer vor die obere Spalte gebrachten Capillarröhre ausreichen zur Beobachtung.

Aus den zahlreichen Messungsreihen, die ich bisjetzt angestellt habe, theile ich hier als Beispiel die *Lichtabsorption eines hellgrünen Glases* mit.

Die erste Verticalcolumne der Tabelle giebt die Spectralbezirke an, wobei der jeweilige Abstand zwischen den aufeinander folgenden Hauptlinien Fraunhofer's = 100 gesetzt wird.

Lichtquelle war das diffuse Tageslicht bei vollem Sonnenschein; bei geringeren Helligkeitsgraden, z. B. dem diffusen Tageslicht des vollständig bewölkten Himmels wird das Verhältnifs der Lichtabsorption eines und desselben Mediums nicht wesentlich abgeändert und ist die Methode deshalb unabhängig von der Stärke der Lichtquelle.

Das Spectrum des diffusen Tageslichtes erstreckte sich von *a* 12 *B* bis *H'*; das Spectrum des durch das grüne Glas gegangenen Lichts von *C* 14 *D* bis *G* 47 *H'*.

Die zweite Verticalcolumne enthält die Werthe der relativen Lichtstärke des vom grünen Glas gebildeten Spectrums, wobei die Lichtstärken der analogen Bezirke im Spectrum des auf $\frac{1}{34}$ abgeschwächten Sonnenlichtes = 1 gesetzt wird. Ich werde später zeigen, dafs das Spectrum des diffusen Tageslichts in der Vertheilung der Lichtstärken über die Einzelbezirke nicht wesentlich vom Sonnenspectrum abweicht.

Diese zweite Verticalcolumne würde für unsern nächsten Zweck genügen. Um aber die vom grünen Glase überhaupt durchgelassene Lichtmenge zu bestimmen, ist die Kenntnifs der absoluten Lichtstärken der Einzelbezirke des Spectrums des diffusen Tageslichts nothwendig.

Digitized by Google

Die vierte Columne enthält die Gesammtlichtstärken dieser Einzelbezirke, nach der von mir früher mitgetheilten photometrischen Methode bestimmt. Um kleine Zahlen zu gewinnen, sind die Lichtstärken in Tausenden meiner Lichteinheiten (s. meine frühere Abhandlung) in Rechnung gebracht; diese Lichtstärken multiplicirt mit der Breite des Spectralbezirkes geben die Gesammtlichtstärke des Bezirkes (Columne IV). Indem ich mich auf die Endzahlen beschränke, bemerke ich blofs, dafs in meinem Spectralapparat die Abstände der einzelnen Fraunhofer'schen Linie nachfolgende (relative) Werthe haben: $A - a$ 6,9; $a - B$ 6,9; $B - C$ 6,9; $C - D$ 20,8; $D - E$ 26,4; $E - F$ 25,5; $F - G$ 47,2; $G - H'$ 44,4.

Aus den Werthen der Columne II und IV berechnet sich in Columne III die Gesammtlichtstärke der Spectralbezirke für das Spectrum des grünen Glases.

I.	Grünes Glas		Spectrum des diffusen Tageslichtes
	II.	III.	IV.
Spectralbezirk	Durchgelassenes Licht	Gesammtlichtstärke der Spectralbezirke	Gesammtlichtstärke der Spectralbezirke
a 12 $B - a$ 50 B	= 0	= 0	209
a 50 $B - B$	= 0	= 0	589
$B - C$	= 0	= 0	1 811
$C - C$ 14 D	= 0	= 0	2 863
C 14 $D - C$ 35 D	0,011	66	6 059
C 35 $D - C$ 75 D	0,025	695	27 752
C 75 $D - D$ 8 E	0,091	4 309	47 354
D 8 $E - D$ 42 E	0,119	5 337	44 854
D 42 $E - D$ 64 E	0,230	4 323	18 794
D 64 $E - E$ 11 F	0,400	14 080	35 201
E 11 $F - F$	0,305	9 957	32 648
$F - F$ 25 G	0,206	1 062	5 154
F 25 $G - F$ 65 G	0,178	448	2 519
F 65 $G - G$	0,079	84	1 061
$G - G$ 47 H'	0,011	6	553
G 47 $H' - H'$	= 0	= 0	220

Digitized by Google

X. *Bemerkung über Inductionsfunken. Briefliche Mittheilung vom Dr. A. Weinhold in Chemnitz.*

Im Zusammenhang mit Ihren Beobachtungen über elektrische Spitzenwirkung [1]) — die mir leider erst heute bekannt geworden sind — bietet vielleicht die Bemerkung einiges Interesse, dafs auch am Inductionsstrome eine Einwirkung einer zweiten Unterbrechung der Leitung auf den zwischen Spitzen überspringenden Funken wahrnehmbar ist. Dr. Stöhrer giebt seinen Inductoren behufs Erzielung der längsten, möglichen Funken einen kleinen Drahtpinsel als positive Elektrode bei, der einer Platte gegenüber zu stellen ist. Dieser Pinsel besteht aus *übersponnenem* Kupferdraht, welcher in eine kleine Messinghülse eingeklemmt ist. Ersetzt man den übersponnenen Draht durch blanken, so erhält man die Funken kaum zwei Drittel so lang, als zuvor; kittet man aber den blanken Draht mit Siegellack so in die Hülse, dafs er dieselbe nirgends berührt, so bekommt man dieselbe Länge der Funken, wie bei den übersponnenem Drahte. Dasselbe geschieht, wenn man den Drahtpinsel in metallischer Verbindung mit der Hülse läfst, den Stiel dieser Hülse aber, anstatt ihn in der dazu bestimmten Kugel festzuklemmen, mittelst eines isolirenden Griffes so neben diese Kugel hält, dafs ein kleiner Zwischenraum zwischen beiden bleibt, bei meinem Apparate, welcher 6^{cm} lange Funken giebt, am besten $0^{mm},5$ bis $1^{mm},5$. Ganz eben so wie die zwischen Pinsel und Platte werden die zwischen zwei Spitzen überspringenden Funken länger, wenn die eine Elektrode durch einen kleinen, nichtleitenden Zwischenraum unterbrochen wird.

1) Diese Annal. 1870, Bd. 139, S. 343.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

1870. ANNALEN No. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXL.

I. *Ueber den Einfluſs der ponderablen Moleküle auf die Dispersion des Lichtes und über die Bedeutung der Constanten der Dispersionsformeln; von Ed. Ketteler.*

(Schluſs von S. 53.)

II.

Formelle Interpretation der Constanten.

39. Obwohl von theoretischen Formeln ausgehend, habe ich bisher einen streng empirischen Standpunkt inne gehalten; die erhaltene Gleichung macht daher vorläufig auf keinen anderen Charakter Anspruch, als auf den einer guten Interpolationsformel. Daſs die Eigenthümlichkeit ihres Aufbaues, zu der offenbar Redtenbacher den Anstoſs gegeben, in Wirklichkeit ihre specifischen Vortheile bietet, das hebt auch van der Willigen an mehreren Stellen der *Archives du Musée Teyler* anerkennend hervor.

So sagt derselbe bei der Besprechung der beiden von ihm aufgestellten Formeln II und III Tab. 9 bezüglich der Dispersion des Merz'schen Flintglases [1]);

»*L'effet de l'introduction de nouveaux termes se manifeste déjà, à un faible degré, dans la formule II, par un résultat qui pouvait être prévu. Les erreurs, ou plutôt les écarts, diminuent à l'extrémité la plus réfrangible du spectre et sont au contraire accumulées et amplifiées au coté le moins devié. Et il ne pouvait guère en être autrement: des termes affectés de quantités telles que* $\frac{1}{\lambda^4}$, $\frac{1}{\lambda^6}$ *etc. doivent avoir naturellement une valeur beaucoup plus faible pour les rayons les moins réfrangibles . . . que pour les radiations d'une réfrangibilité plus forte. On ne gagne donc*

1) *Archives, Vol. I, Fasc.* 2, *p*, 68.

Digitized by Google

rien à l'introduction de pareils termes supérieurs, et cette conclusion ressortira avec d'autant plus d'évidence qu'on tiendra compte de puissances plus hautes de λ. Une semblable extension de la formule manquerait, en définitive, entièrement son but.«

»D'un autre côté, pourtant, je ne me crois pas autorisé à compléter la formule, comme M. Mascart l'a essayé, par des termes qui, renfermant λ^2, λ^4... etc. au numérateur, pourraient naturellement compenser l'influence dont il vient d'être question; de plus je ne voudrais pas le faire, par ce motif que je ne vois pas comment, en partant de principes mécaniques, on pourrait légitimer théoriquement une pareille formule.«

Was den ersteren dieser beiden Punkte betrifft, so habe ich §. 32 gezeigt, dafs gerade die Dispersion des Merz'schen Flintglases sich verhältnifsmäfsig noch am besten durch die reine Cauchy'sche Reihe ausdrücken läfst. Wenn das jedoch bei der Mehrzahl der übrigen Substanzen keineswegs der Fall war, diese vielmehr die Hinzunahme eines mit l^2 behafteten Coëfficienten erforderten, so sehe ich nicht ein, warum eine derartige Ergänzung, obwohl *a posteriori* betrachtet, befriedigend und ausreichend, aus irgend welcher theoretischen Voreingenommenheit unterbleiben sollte.

40. Bleibt man auch jetzt noch auf dem bisherigen Standpunkt stehen, so knüpft sich an die gewonnenen Erfahrungen zunächst der Versuch, die Coëfficienten der Dispersionsgleichung 9 zu interpretiren. Diese Deutung kann selbstverständlich, da sie von den physikalischen Ursachen absieht, nur eine äufsere seyn, sie hat sich auf die Hervorhebung mathematischer Charaktere zu beschränken.

Stellen wir zu dem Zweck zunächst die sämmtlichen, für die Constante K erhaltenen Werthe zusammen, so ordnen sich diese zu folgender Tabelle:

Tabelle 14.

Wasser	$K = 0{,}008030$
Flintglas von Rossette	$= 0{,}004214$
Flintglas Merz	$= 0{,}002764$
Schwefelkohlenstoff	$= 0$

Digitized by Google

Quarz (pos.)	Extraord. Strahl	$K = 0{,}004758$
	Ordin. Strahl	$= 0{,}004744$
Kalkspath (neg.)	Ordin. Strahl	$= 0{,}004797$
	Extraord. Strahl	$= 0{,}001899$
Arragonit	α	$= 0{,}00334$
	β	$= 0{,}00330$
	γ	$= 0{,}00134$

Für die isotropen Substanzen und zwar für die bestimmte Dichtigkeit, bei der sie untersucht sind, hat die Constante K sehr verschiedene Werthe und unter ihnen einmal den Werth 0.

Was die Krystalle betrifft, so denke ich mir mit Briot die Dichtigkeit der ponderablen Moleküle auf ihren charakteristischen Hauptlinien verschieden grofs. Betrachtet man nun die Ausdrücke $n - 1$ oder $n^2 - 1$ als ein zulässiges empirisches Maafs dieser Dichtigkeit, so sieht man, dafs für Quarz, Kalkspath und Arragonit die Constante K der Gröfse des Brechungsindex und folglich dieser Dichte parallel läuft, und dafs insbesondere für die beiden letzten Krystalle bei abnehmender Dichte eine aufserordentlich schnelle Abnahme des K zu bemerken ist.

Thatsächlich also giebt es Substanzen, für welche der in Rede stehende Coëfficient, der ja überhaupt nur schwach modificirend auftritt, so klein ist, dafs er vernachlässigt werden darf. Für diesen einfacheren Fall reducirt sich die Dispersionsformel auf:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2}\,\frac{1}{1 - \frac{C''}{l^2}},$$

sie wird also identisch mit der wiederholt geprüften Formel 6 (§. 9).

41. Wird $l = \frac{\lambda}{n} = \infty$ gesetzt, und nimmt man an, dafs einem unendlich grofsen λ ein endlicher Werth von n ($n = n_\infty$) entspreche, so wird:

$$A = \frac{1}{n_\infty^2}$$

Digitized by Google

Mit Rücksicht darauf wird, wenn noch $C'' = \mathfrak{B}^2$ und $-\frac{B}{C''} = \mathfrak{A}$ gesetzt wird:

1) $$\left(\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n^2}\right)\left(\frac{l^2}{\mathfrak{B}^2} - 1\right) = \mathfrak{A}.$$

Um n als Function von λ berechnen zu können, hat man $l = \frac{\lambda}{n}$ zu setzen und die Gleichung als eine quadratische nach n aufzulösen. So kommt:

2) $$\frac{1}{n^2} = \tfrac{1}{2}\left(\frac{1}{n_\infty^2} + \frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda^2}\right) \pm \sqrt{\left[\tfrac{1}{2}\left(\frac{1}{n_\infty^2} + \frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda^2}\right)\right]^2 - \left(\mathfrak{A} + \frac{1}{n_\infty^2}\right)\frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda^2}}.$$

Einer jeden Wellenlänge λ ordnen sich sonach zwei (eigentlich vier) Indices zu, indefs scheint nur dem gröfseren Werthe von $\frac{1}{n^2}$ eine thatsächliche Bedeutung zuzukommen. Die Dispersionscurve hat also zwei Zweige, die für eine bestimmte Gränzwellenlänge ($\lambda = \lambda_0$) in einander übergehen.

Zu denselben Folgerungen gelangt Christoffel mittelst der auf ihre beiden ersten Glieder beschränkten Reihe Cauchy's. Christoffel hält denjenigen Zweig der Curve auf dem die Indices mit zunehmender Wellenlänge abnehmen, für den physikalisch reellen, den anderen verwirft er als mit der Erfahrung in Widerspruch stehend.

Demzufolge wäre das Zeichen des Radicanden nur positiv zu nehmen.

Der Index erreicht seinen Gränzwerth ($n = n_0$) für diejenige Wellenlänge, die den Radicanden zum Verschwinden bringt [1]). Man erhält sonach unmittelbar:

$$\frac{1}{n_0^2} = \tfrac{1}{2}\left(\frac{1}{n_\infty^2} + \frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda_0^2}\right) = \sqrt{\mathfrak{A} + \frac{1}{n_\infty^2}} \cdot \frac{\mathfrak{B}}{\lambda_0},$$

und werden hieraus die für $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{A}$ folgenden Werthe entwickelt, so kommt:

1) Solcher Wellenlängen giebt es zwei, da die betreffende Bedingungsgleichung quadratisch ist. Nennen wir die kleinere von ihnen λ'_0, so entsprechen den Wellenlängen zwischen λ_0 und λ'_0 imaginäre Indices. Für Wellenlängen, die kleiner sind als λ'_0, können dieselben wieder reell werden. — Die Christoffel'sche Gleichung kennt diesen zweiten Doppelzweig nicht; für sie ist $\lambda'_0 = 0$. — Vgl. u. §. 44.

Digitized by Google

3) $$\frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda_0^2} = \frac{2}{n_0^2} - \frac{1}{n_\infty^2}, \quad \mathfrak{A} = \frac{\left(\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n_0^2}\right)^2}{\frac{2}{n_0^2} - \frac{1}{n_\infty^2}},$$

$$\mathfrak{A}\mathfrak{B}^2 = \left(\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n_0^2}\right)^2 \lambda_0^2.$$

Die so gefundenen Werthe gestalten die Gleichung 1) zur folgenden um:

$$\frac{\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n_0^2}}{\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n^2}} = \frac{\frac{l^2}{\lambda_0^2} - \left(\frac{2}{n_0^2} - \frac{1}{n_\infty^2}\right)}{\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n_0^2}}.$$

Zieht man links und rechts die Einheit ab, so erhält man:

4) $$\frac{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2}}{\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n^2}} = \frac{\frac{l^2}{\lambda_0^2} - \frac{1}{n_0^2}}{\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n_0^2}}$$

Diese Gleichung enthält aufser der willkührlichen inneren Wellenlänge l und dem zugehörigen Index n drei das durchsichtige Medium charakterisirende Gröfsen: eine charakteristische Wellenlänge λ_0 als Gränzwellenlänge und den ihr zugeordneten Brechungsindex n_0 als Gränzbrechungsindex des Spectrums nach der violetten Seite hin, und einen charakteristischen Index n_∞, entsprechend einer unendlich grofsen Wellenlänge, welche beide Gröfsen das Spectrum nach der rothen Seite hin begränzen.

Unsere Gleichung geht geradezu in die Christoffel'sche über, wenn $C'' = \mathfrak{B}^2 = 0$ gesetzt wird. Das hat dann gemäfs 3) zur Folge, dafs:

$$n_0^2 = 2n_\infty^2 \quad \text{oder} \quad n_\infty = \frac{n_0}{\sqrt{2}}$$

seyn müfste. Diese Consequenz, welche die drei von einander unabhängigen charakteristischen Gröfsen n_0, λ_0 und n_∞ auf zwei reducirt, wird ohne Zweifel unter gewissen Specialbedingungen sich realisirt finden. Dafs sie sich nicht ohne Weiteres auf alle Dichtigkeitszustände übertragen läfst, beweist vor Allem die starke Abweichung des Schwefelkoh-

Digitized by Google

lenstoff. — Die hier gegebene Dispersionsformel erscheint sonach der Christoffel'schen gegenüber als die weitere und umfassendere und darum als nothwendige Vervollständigung [1]).

42. Neben Gleichung 1), welche den reciproken Werth der Indices enthält, läfst sich eine analoge Form aufstellen, welche dieselben direct giebt.

Multiplicirt man nämlich in Gleichung 4) Zähler und Nenner links mit n^2, rechts mit n_0^2, multiplicirt sodann beiderseits mit $\frac{n_0^2}{n_\infty^2}$ und addirt die Einheit, so erhält man:

$$\frac{\frac{n_0^2}{n_\infty^2} - 1}{\frac{n^2}{n_\infty^2} - 1} = \frac{\frac{l^2}{l_0^2}\frac{n_0^2}{n_\infty^2} - 1}{\frac{n_0^2}{n_\infty^2} - 1}$$

oder:

5) $$\left(n^2 - n_\infty^2\right)\left(n_0^2 \frac{l^2}{l_0^2} - n_\infty^2\right) = \left(n_0^2 - n_\infty^2\right)^2.$$

Ich setze jetzt:

6) $$\frac{1}{\Delta_0^2} = \frac{1}{l_0^2}\frac{n_0^2}{n_\infty^2}, \quad \Delta = \frac{\Delta'}{n_\infty^2} = \left(\frac{n_0^2 - n_\infty^2}{n_\infty^2}\right)^2.$$

Dann schreibt sich:

7) $$\left(n^2 - n_\infty^2\right)\left(\frac{l^2}{\Delta_0^2} - 1\right) = \Delta'.$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie Gleichung 1), sie ist aber der directen Indices wegen zu Rechnungen bequemer.

1) Die strenge Durchführung der Christoffel'schen *Theorie* (vgl. §. 2) verlangt offenbar die Gleichung:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{l^2}\left(1 + p\frac{\varrho^2}{l^2} + q\frac{\varrho^4}{l^4} + \ldots\right),$$

unter ϱ den Radius der Wirkungssphäre verstanden. Macht man die Annahme, dafs $p = q = 1$, so wird dieselbe mit der im Text behandelten Gl. identisch. Man hat dann $\mathfrak{B}^2 = \varrho^2$ und $\varrho = \sqrt{\mathfrak{B}^2}$. Da nun $\mathfrak{B}^2$ für einige Substanzen positiv, für andere negativ war, so würde diesen letzteren ein imaginärer Radius zukommen, und denen, die zufällig genau der abgekürzten Formel entsprechen, ein Radius $= 0$. — Diese Bemerkung gilt auch dann noch, wenn die Discontinuitätshypothese das Glied Kl^2 acceptiren sollte.

Digitized by Google

Um n als Function von λ zu erhalten, hat man wieder $l = \frac{\lambda}{n}$ einzusetzen und die Gleichung nach n aufzulösen. So kommt:

$$7_b) \quad n^2 = \tfrac{1}{2}\left(n_\infty^2 - \Delta' + \frac{\lambda^2}{\Delta_0^2}\right) - \sqrt{\left[\tfrac{1}{2}\left(n_\infty^2 - \Delta' + \frac{\lambda^2}{\Delta_0^2}\right)\right]^2 - n_\infty^2 \frac{\lambda^2}{\Delta_0^2}}$$

Hier mufs aus dem oben angezeigten Grunde stets das negative Wurzelzeichen genommen werden.

Je nachdem nun $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}^2$ oder Δ', Δ_0^2 direct berechnet worden sind, erhält man aus den Ausdrücken 3 oder 6 die charakteristischen Indices und Wellenlängen. Für Schwefelkohlenstoff z. B. sind dieselben die folgenden:

$$n_0 = 2{,}1574 \qquad \lambda_0 = 0{,}2827$$
$$n_\infty = 1{,}5802 \qquad l_0 = 0{,}1310.$$

Will man endlich diese neuen Constanten auch in die Gleichung 1 einführen, so wird dieselbe:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_\infty^2} - \frac{\frac{\Delta}{n_\infty^2}\Delta_0^2}{l^2 - \Delta_0^2(1-\Delta)}.$$

43. Die bisher gegebene Interpretation der Constanten bezog sich auf diejenigen Medien, für welche der Coëfficient K der allgemeinen Dispersionsformel ausnahmsweise einen verschwindend kleinen Werth hat.

Für die übrigen Mittel werden die Verhältnisse complicirter, und es ist nicht mehr möglich, den Constanten eine so einfache Deutung zu geben. Gehen wir zurück auf Gleichung 9, §. 35, so läfst sich dieselbe auf die Form bringen:

$$8) \qquad \frac{n_1^2}{n^2} = \frac{1}{1 - k l^2} - \frac{D L_0^2}{l^2 - L_0^2(1-D)}.$$

Hier bedeuten nämlich n_1, D und L_0 das, was aus den Gröfsen n_∞, Δ, Δ_0 wird, wenn k nicht $= 0$ ist.

Zunächst ersieht man, dafs die Dispersionscurve sich nicht mehr wie früher der Abscissenaxe asymptotisch nähert. Für eine unendlich grofse Wellenlänge wird eben $\frac{1}{n^2}$ nicht mehr gleich $\frac{1}{n_\infty^2}$, sondern imaginär. An die Stelle von n_∞

Digitized by Google

tritt daher ein anderer charakteristischer Index n_1, dem eine endliche Wellenlänge λ_1, resp. l_1 entspricht. Diese letztere findet sich aus der Gleichung:

$$9) \quad \frac{l_1^2}{L_0^2} = \tfrac{1}{2}(1-2D) + \sqrt{\tfrac{1}{4}(1-2D)^2 + \frac{D}{kL_0^2}}$$

Den Index, der einem gegebenen λ entspricht, erhält man am einfachsten, wenn man zuerst l und daraus n berechnet. Die innere Wellenlänge l erfordert die Auflösung der folgenden kubischen Gleichung:

$$10) \quad l^6 - \left[\frac{1}{k} + L_0^2(1-D)\right] l^4 + \left[\frac{L_0^2}{k}(1-D) + \frac{1}{kn_1^2}(1+kDL_0^2)\lambda^2\right] l^2 - \frac{L_0^2}{kn_1^2}\lambda^2 = 0.$$

Nimmt man auch an, die hier stehende Gleichung sey streng richtig, so ist doch das einzuschlagende Verfahren mühsam und daher für praktische Anwendungen nicht geeignet. Da es nicht schwer ist, für diese letzteren genügende Annäherungsformeln aufzustellen, so soll vorstehende Gleichung nur zur Darlegung der Gränzverhältnisse benutzt werden.

44. Dieselbe hat die Form:

$$\alpha) \quad y^3 + Ly^2 + (M+Nx)y + Ox = 0.$$

Nun sind die etwa vorhandenen Gränzwellenlängen dadurch definirt, dafs für sie eine an die Curve $y = f(x)$ gezogene Tangente der Ordinatenaxe parallel wird. Man hat daher die Bedingungsgleichung:

$$\frac{1}{\frac{dy}{dx}} = -\frac{3y^2 + 2Ly + M + Nx}{Ny + O} = 0$$

oder:

$$\beta) \quad 3y^2 + 2Ly + M + Nx = 0.$$

Die Elimination des x aus $\alpha)$ und $\beta)$ giebt die Gleichung:

$$y^3 + y^2\left(\frac{L}{2} + \tfrac{3}{2}\frac{O}{N}\right) + y\frac{LO}{N} + \frac{MO}{2N} = 0.$$

Und wenn man die ursprünglichen Constanten einführt, dabei aber zur Abkürzung setzt:

Digitized by Google

11) $$L_0^2(1-D)=\mathfrak{B}^2,\quad \frac{L_0^2}{1+k\,D\,L_0^2}=\mathcal{A}_0^2,$$

dann erhält die Gleichung folgende Gestalt:

12) $$l^6-\tfrac{1}{2}\left(\frac{1}{k}+\mathfrak{B}^2+3\mathcal{A}_0^2\right)l^4+\mathcal{A}_0^2\left(\frac{1}{k}+\mathfrak{B}^2\right)l^2-\frac{\mathfrak{B}^2\mathcal{A}_0^2}{2k}=0$$

Oder wenn man die reciproken Potenzen vorzieht:

12_b) $$\frac{1}{l^6}-2\frac{1+k\mathfrak{B}^2}{\mathfrak{B}^2}\frac{1}{l^4}+\frac{1+k(\mathfrak{B}^2+3\mathcal{A}_0^2)}{\mathfrak{B}^2\mathcal{A}_0^2}\frac{1}{l^2}-\frac{2k}{\mathfrak{B}^2\mathcal{A}_0^2}=0.$$

Untersuchen wir die einfachsten Specialfälle. Es sind das diejenigen, für welche entweder $k=0$, $\mathcal{A}_0^2=0$, $\mathfrak{B}^2=0$ oder das Product $k\,D\,L_0^2$ eine so kleine Gröfse ist, dafs es vernachlässigt werden darf.

I. Ist zunächst $k=0$, so ist $L_0^2=\mathcal{A}_0^2$, und es reducirt sich die letzte Gleichung auf:

$$\left(\frac{1}{l^4}-\frac{1}{l^2}\,\frac{2}{\mathfrak{B}^2}+\frac{1}{\mathfrak{B}^2\mathcal{A}_0^2}\right)\left(\frac{1}{l^2}-\frac{o}{o}\right)=0.$$

Der erste Factor giebt offenbar die nämlichen Gränzwellenlängen, die wir früher erhalten. Nenne ich die kleinere l'_0, die gröfsere l_0 und die dritte Wurzel l_2, so kommt:

$$l'^2_0=\mathcal{A}_0^2\left(1-\sqrt{1-\frac{\mathfrak{B}^2}{\mathcal{A}_0^2}}\right)=\mathcal{A}_0^2(1-\sqrt{D})$$

$$l_0^2=\mathcal{A}_0^2\left(1+\sqrt{1-\frac{\mathfrak{B}^2}{\mathcal{A}_0^2}}\right)=\mathcal{A}_0^2(1+\sqrt{D})$$

$$l_2^2=\frac{o}{o}.$$

II. Für $\mathcal{A}_0^2=0$ wird auch $L_0^2=\mathfrak{B}^2=0$, und man erhält aus Gl. 12 die Wurzeln:

$$l'^2_0=\frac{o}{o},\quad l_0^2=\frac{o}{o},\quad l_2^2=\frac{1}{2k}$$

III. Ist zwar weder $k=0$ noch $\mathcal{A}_0^2=0$, aber das Product $k\,D\,L_0^2$ eine zu vernachlässigende Gröfse, so wird:

$L_0^2=\mathcal{A}_0^2$, $k(\mathfrak{B}^2+3\mathcal{A}_0^2)=k\,[\mathcal{A}_0^2(1-D)+3\mathcal{A}_0^2]=4k\mathcal{A}_0^2$.

In Folge dessen wird die Gleichung der Gränzwellenlängen:

$$\frac{1}{l^6}-2\frac{1+k\mathfrak{B}^2}{\mathfrak{B}^2}\frac{1}{l^4}+\frac{1+4k\mathcal{A}_0^2}{\mathfrak{B}^2\mathcal{A}_0^2}\frac{1}{l^2}-\frac{2k}{\mathfrak{B}^2\mathcal{A}_0^2}=0.$$

Sie zerfällt in die beiden folgenden:

Digitized by Google

13. $\frac{1}{l^4} - \frac{1}{l^2}\frac{2}{\mathfrak{B}^2} + \frac{1}{\mathfrak{B}^2 A_0^2} = 0, \quad \frac{1}{l^2} - 2k = 0$

und giebt drei verschiedene angebbare Wurzeln, die resp. mit denen unter I und II identisch sind.

Wird noch speciell $D = 0$, so fallen die beiden ersteren zusammen.

Diejenigen Wellen nun, deren Längen zwischen den Werthen $l = \infty$ und $l = l_2$ und andererseits zwischen $l = l_0$ und $l = l'_0$ enthalten sind, werden von einem dioptrischen Mittel nicht durchgelassen. Es können also in seinem Inneren nur die zwischen l_2 und l_0 einerseits und die zwischen l'_0 und o andererseits enthaltenen Wellenlängen bestehen.

IV. Ist endlich $\mathfrak{B}^2 = 0$, also $D = 1$, so schreibt sich:

$$l^6 - l^4\left(\frac{1}{2k} + \tfrac{3}{2}A_0^2\right) + l^2\frac{A_0^2}{k} = 0.$$

Die eine Wurzel wird unbestimmt und man erhält, wofern die höheren Potenzen von kA_0^2 [1]) vernachlässigt werden, angenähert:

$$l'^2_0 = \frac{o}{o}$$
$$l_0^2 = 2A_0^2(1 - kA_0^2)$$
$$l_2^2 = \frac{1}{2k}(1 + kA_0^2).$$

Für diesen Fall sind also die transmissibelen Wellen nur zwischen zwei Gränzen eingeschlossen.

45. Was ferner die Gröfse der Gränzbrechungsindices betrifft, so genügt es, diejenige Relation zu kennen, die sie mit der zugehörigen Wellenlänge l verknüpft. — Multiplicirt man zu dem Ende Gleichung β) (§. 44) mit y und subtrahirt von α) so kommt:

$$-y^3 - Ly^2 + Ox = 0.$$

Dividirt man durch y und beachtet, dafs $\frac{x}{y} = \frac{\lambda_0^2}{l_0^2} = n_0^2$ ist, so schreibt sie sich nach Einführung der früheren Coëfficienten:

1) Es ist z. B. für Wasser $kA_0^2 = 0{,}00005601$
und für Kalkspath (extraord.) $= 0{,}00000704$.

Digitized by Google

$$\frac{n_0^2}{n_1^2} = \frac{l_0^2}{L_0^2}\{1 - k[2l_0^2 - L_0^2(1-D)]\}.$$

Ein Vergleich mit Ausdruck 6 (§. 42) macht es unzweifelhaft, dafs diese Gleichung sich auf die beiden als l_0 bezeichneten Wellenlängen anwendet.

Für die behandelten Specialfälle erhält man:

I. $$\frac{n_0^2}{n_1^2} = \frac{l_0^2}{A_0^2}$$

III. $$= \frac{l_0^2}{A_0^2}[1 - k(2l_0^2 - A_0^2)]$$

IV. $$= \frac{l_0^2}{A_0^2}[1 - k(2l_0^2 + A_0^2)] = 2(1 - 5kA_0^2).$$

Die für den Specialfall I bestehende Doppelgleichung:

14) $$\frac{n_0^2 - n_1^2}{n_1^2} = \frac{l_0^2 - A_0^2}{A_0^2} = \pm\sqrt{D}$$

ist daher auch für die übrigen Fälle nahezu erfüllt. Für Fall IV insbesondere ist:

$$A_0 = \frac{l_0}{\sqrt{2}}, \quad n_1 = \frac{n_0}{\sqrt{2}},$$

d. h. die Christoffel'sche Beziehung findet auf ihn nach wie vor ihre Anwendung.

Was endlich den Gränzbrechungsindex n_2 anlangt, so findet man ihn mittelst Einsetzen der für l_1 erhaltenen Werthe direct aus der Dispersionsformel.

Es ergiebt sich für alle oben behandelten Fälle mit grofser Annäherung der gleiche Gränzwerth:

15) $$n_2 = \frac{n_1}{\sqrt{2}}.$$

Eine besondere Erwähnung verdient noch der Fall, für den

$$D = \tfrac{1}{2}, \quad \frac{n_0^2}{n_1^2} = 1 \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

ist. Es reducirt sich nämlich Gleichung 9 auf: $\frac{l_1^4}{L_0^2} = \frac{1}{2k}$. Und wenn wir angenähert L_0 durch A_0 und $2k$ durch $\frac{1}{l_2^2}$ ersetzen:

$$l_2 : l_1 = l_1 : A_0.$$

Digitized by Google

Dann ist also die Wellenlänge l_1 die mittlere Proportionale zwischen l_2 und Λ_0.

46. Um schliefslich jedem Mifsverständnifs vorzubeugen, hebe ich hervor, dafs alle in den letzten Paragraphen gegebenen Interpretationsversuche sich streng auf empirischem Boden halten wollen; sie schliefsen sich enge an die *a posteriori* gefundene Dispersionsformel an und werden zum Theil wenigstens hinfällig, wofern es gelingen sollte, dieselbe durch eine bessere zu ersetzen.

Es ist hier zugleich der Ort, die Art und Weise anzudeuten, wie man die Constanten, k, n_1, $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$, resp. die ihnen entsprechenden K, A, B, C' aus den Beobachtungen ableitet. Trennt man in der Dispersionsgleichung:

$$\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2}(1 - k l^2)\right]\left(\frac{l^2}{\mathfrak{B}^2} - 1\right) = \mathfrak{A}(1 - k l^2)$$

die variablen Glieder von den constanten, so erhält sie die Form:

$$\left(\frac{1}{n_1^2 k} + \mathfrak{A} k\right) - \left(\frac{1}{\mathfrak{B}^2} + k\right)\frac{1}{n^2} + \frac{k}{\mathfrak{B}^2}\frac{l^2}{n^2} - \left(\mathfrak{A} + \frac{1}{n_1^2}\right)\frac{1}{l^2} + \frac{1}{\lambda^2} = 0$$

oder kürzer:

$$16) \qquad P + Q\frac{1}{n^2} + R\frac{l^2}{n^2} + S\frac{1}{l^2} + \frac{1}{\lambda^2} = 0.$$

Zur Berechnung dieser vier Constanten genügen vier Gleichungen, also vier Beobachtungen; liegt eine gröfsere Zahl derselben vor, so thut man wohl, dieselben gruppenweise zu combiniren. Schliefslich erhält man:

$$17) \qquad \mathfrak{B}^2 = \frac{Q}{2R} - \sqrt{\frac{Q^2}{4R^2} - \frac{1}{R}},\ k = R.\mathfrak{B}^2,\ \frac{1}{n^2} = \frac{P - kS}{\frac{1}{\mathfrak{B}^2} - k},$$

$$\mathfrak{A} = -\left(S + \frac{1}{n_1^2}\right),\ D = \frac{\mathfrak{A} n_1^2}{1 + \mathfrak{A} n_1^2},\ L_0^2 = \mathfrak{B}^2(1 + \mathfrak{A} n_1^2).$$

Es genügt indefs, der ersteren dieser Gleichungen die folgende: $\frac{1}{\mathfrak{B}^2} = -Q$ zu substituiren.

47. Da die Dispersionsgleichung 8 vermöge ihrer eigenthümlichen Form die Berechnung des Index n aus der Wellenlänge λ ungewöhnlich erschwert, so gebe ich zunächst zwei Näherungsformeln, von denen die eine für kleinere,

Digitized by Google

d. h. für die gewöhnlichen Lichtwellen, und die andere für grofse Wellenlängen benutzt werden kann.

Im ersteren Fall ist es zulässig, auf die von uns oben der Rechnung unterzogene Form (8, §. 15:

$$\left[\frac{1}{n_1^2}(1+kl^2)-\frac{1}{n^2}\right]\left(\frac{l^2}{\mathfrak{B}^2}-1\right)=\mathfrak{A}$$

zurückzugehen. Schreibt man zur Abkürzung $\frac{k}{n_1^2}=K$, ersetzt $\frac{l}{n}$ durch λ und löst nach n auf, so kommt:

18) $$\frac{1}{n^2}=\tfrac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}\,\frac{1}{1-K\lambda^2}+\frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda^2}\right)$$
$$\pm\sqrt{\left[\tfrac{1}{2}\left(\frac{1}{n_1^2}\,\frac{1}{1-K\lambda^2}+\frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda^2}\right)\right]^2-\frac{1}{1-K\lambda^2}\left(\mathfrak{A}+\frac{1}{n_1^2}\right)\frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda^2}}$$

oder auch:

19) $$n^2=\tfrac{1}{2}\left[(n_1^2-D)(1-K\lambda^2)+\frac{\lambda^2}{L_0^2}\right]$$
$$\mp\sqrt{\tfrac{1}{4}\left[(n_1^2-D)(1-K\lambda^2)+\frac{\lambda^2}{L_0^2}\right]^2-n_1^2(1-K\lambda^2)\frac{\lambda^2}{L_0^2}}.$$

Die entsprechenden Constanten ergeben sich aus vier Gleichungen von der Form:

20) $$P'+Q'\frac{1}{n^2}+R'l^2+S'\frac{1}{l^2}+\frac{1}{\lambda^2}=0,$$

und man hat:

$$\frac{1}{\mathfrak{B}^2}=-Q',\quad K=R'\mathfrak{B}^2,\quad \frac{1}{n_1^2}=(P'+K)\mathfrak{B}^2,\quad \mathfrak{A}=-\left(S'+\frac{1}{n_1^2}\right).$$

Aus der Vergleichung der Ausdrücke 16, 17 und 20 ersieht man, dafs beide Methoden sich nur in sehr untergeordneter Weise unterscheiden und daher nahezu die gleichen numerischen Werthe liefern.

Die zuletzt besprochenen Formeln sind jedoch im Vergleich mit den früheren nur approximativ, insofern sie nämlich bei Zunahme der Wellenlänge einmal ihre Gültigkeit verlieren. Setzt man nämlich in Gleichung 19) den Faktor $(1-K\lambda^2)=0$, also $\lambda=\frac{1}{\sqrt{K}}$, so würde $n=0$, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit würde unendlich grofs. Das ist aber, wenigstens bei einer endlichen Schwingungszahl, unmöglich.

Digitized by Google

Zu einer für gröfsere Wellenlängen geltenden Näherungsform gelangt man, wenn in der Dispersionsgleichung 8 das zweite Glied vernachlässigt wird. Dieselbe reducirt sich alsdann auf:

21) $$n^2 = n_1^2(1 - kl^2).$$

Wird l durch $\frac{\lambda}{n}$ ersetzt und nach n aufgelöst, so kommt:

$$n^2 = \frac{n_1^2}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 - 4\frac{k}{n_1^2}\lambda^2}\right).$$

Wählt man das positive Zeichen und setzt $4\frac{k}{n_1^2} = 4K = \frac{1}{\lambda_2^2}$, so erhält man bei Anwendung einer bekannten Transformation auch:

22) $$n = \frac{n_1}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{\lambda}{\lambda_2}} + \sqrt{1 - \frac{\lambda}{\lambda_2}}\right).$$

Diese Gleichung ist geradezu die Umkehrung der Christoffel'schen. Sie giebt die nämliche innere Gränzwellenlänge l_2 und den nämlichen Gränzindex n_2 wie die allgemeine Formel.

47b. Dem Bisherigen zufolge würde ein dioptrisches Mittel nur von Wellen von bestimmter Länge durchsetzt werden. Die continuirliche Folge dieser Strahlen würde zwei Spectren bilden, die sich einander theilweise superponiren.

Nennen wir denjenigen Index, dem eine Wellenlänge $\lambda = l = 0$, d. h. eine unendlich grofse Schwingungszahl entsprechen würde, n'_2, so ist offenbar nahezu:

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{n'^2_2} - \frac{1}{n_1^2}, \quad D = 1 - \frac{n'^2_2}{n_1^2}.$$

Demnach wären die einzelnen Gränzstrahlen charakterisirt durch die Elemente:

$$\underbrace{n'_2,\ o,\ o}\qquad \underbrace{n'_0,\ \lambda'_0,\ l'_0}\qquad \underbrace{n_0,\ \lambda_0,\ l_0}\qquad \underbrace{n_2,\ \lambda_2,\ l_2}$$

Innerhalb des Spectrums der gröfseren Wellenlängen läge ein fünfter charakteristischer Strahl, dessen Elemente

$$n_1,\ \lambda_1,\ l_1$$

sind, und dessen Index zu allen übrigen in einer sehr nahen

Digitized by Google

Tabelle 15.

Tabelle der Elemente der charakteristischen Strahlen.

Wasser	$n_2 = 0{,}9389$ $l_2 = 5{,}942$ $\lambda_2 = 5{,}580$	$n_1 = 1{,}32789$ $l_1 = 0{,}6141$ $\lambda_1 = 0{,}8155$	$n_0 = 1{,}64549$ $l_0 = 0{,}1035$ $\lambda_0 = 0{,}1703$	$n'_0 = 0{,}9049$ $l'_0 = 0{,}0569$ $\lambda'_0 = 0{,}0515$	$n'_2 = 1{,}1214$
Flintglas Rossette	$n_2 = 1{,}1303$ $l_2 = 6{,}814$ $\lambda_2 = 7{,}702$	$n_1 = 1{,}59845$ $l_1 = 0{,}7530$ $\lambda_1 = 1{,}2037$	$n_0 = 2{,}05258$ $l_0 = 0{,}1162$ $\lambda_0 = 0{,}2384$	$n'_0 = 0{,}9471$ $l'_0 = 0{,}0536$ $\lambda'_0 = 0{,}0508$	$n'_2 = 1{,}2162$
Flintglas Merz	$n_2 = 1{,}2128$ $l_2 = 7{,}840$ $\lambda_2 = 9{,}509$	$n_1 = 1{,}71516$ $l_1 = 0{,}8676$ $\lambda_1 = 1{,}4881$	$n_0 = 2{,}27927$ $l_0 = 0{,}1179$ $\lambda_0 = 0{,}2687$	$n'_0 = 0{,}8298$ $l'_0 = 0{,}0429$ $\lambda'_0 = 0{,}0356$	$n'_2 = 1{,}1027$
Schwefelkohlenstoff	$n_2 = 1{,}1174$ $l_2 = \infty$ $\lambda_2 = \infty$	$n_1 = 1{,}58022$ $l_1 =$ $\lambda_1 =$	$n_0 = 2{,}1574$ $l_0 = 0{,}1310$ $\lambda_0 = 0{,}2827$	$n'_0 = 0{,}5827$ $l'_0 = 0{,}0354$ $\lambda'_0 = 0{,}0206$	$n'_2 = 0{,}7956$
Quarz Extraord. Strahl	$n_2 = 1{,}0917$ $l_2 = 6{,}640$ $\lambda_2 = 7{,}249$	$n_1 = 1{,}54390$ $l_1 = 0{,}6458$ $\lambda_1 = 0{,}9970$	$n_0 = 2{,}2027$ $l_0 = 0{,}0613$ $\lambda_0 = 0{,}1351$	$n'_0 = i$ $l'_0 = i$ $\lambda'_0 =$	$n'_2 = i$
Quarz Ord. Strahl	$n_2 = 1{,}0855$ $l_2 = 6{,}688$ $\lambda_2 = 7{,}260$	$n_1 = 1{,}53510$ $l_1 = 0{,}6460$ $\lambda_1 = 0{,}9917$	$n_0 = 2{,}1906$ $l_0 = 0{,}0609$ $\lambda_0 = 0{,}1334$	$n'_0 = i$ $l'_0 = i$ $\lambda'_0 =$	$n'_2 = i$
Kalkspath Ord. Strahl	$n_2 = 1{,}1610$ $l_2 = 6{,}218$ $\lambda_2 = 7{,}219$	$n_1 = 1{,}64184$ $l_1 = 0{,}6749$ $\lambda_1 = 1{,}1081$	$n_0 = 2{,}2391$ $l_0 = 0{,}0823$ $\lambda_0 = 0{,}1843$	$n'_0 = 0{,}6144$ $l'_0 = 0{,}0226$ $\lambda_0 = 0{,}0139$	$n'_2 = 1{,}1933$
Kalkspath Extraord. Strahl	$n_2 = 1{,}0455$ $l_2 = 10{,}974$ $\lambda_2 = 11{,}474$	$n_1 = 1{,}47860$ $l_1 = 0{,}8059$ $\lambda_1 = 1{,}1917$	$n_0 = 1{,}9206$ $l_0 = 0{,}0791$ $\lambda_0 = 0{,}1519$	$n'_0 = 0{,}8269$ $l'_0 = 0{,}0340$ $\lambda'^0 = 0{,}0281$	$n'_2 = 1{,}0741$
Arragonit α	$n_2 = 1{,}1799$ $l_2 = 7{,}332$ $\lambda_2 = 8{,}652$	$n_1 = 1{,}66869$ $l_1 = 0{,}7277$ $\lambda_1 = 1{,}2143$	$n_0 = 2{,}4357$ $l_0 = 0{,}0662$ $\lambda_0 = 0{,}1612$	$n'_0 = i$ $l'_0 = i$ $\lambda'_0 =$	$n'_2 = i$
Arragonit β	$n_2 = 1{,}1771$ $l_2 = 7{,}394$ $\lambda_2 = 8{,}704$	$n_1 = 1{,}66471$ $l_1 = 0{,}7287$ $\lambda_1 = 1{,}2130$	$n_0 = 2{,}4628$ $l_0 = 0{,}0634$ $\lambda_0 = 0{,}1561$	$n'_0 = i$ $l'_0 = i$ $\lambda'_0 =$	$n'_2 = i$
Arragonit γ	$n_2 = 1{,}0756$ $l_2 = 12{,}699$ $\lambda_2 = 13{,}669$	$n_1 = 1{,}52112$ $l_1 = 0{,}7835$ $\lambda_1 = 1{,}3287$	$n_0 = 2{,}1137$ $l_0 = 0{,}0634$ $\lambda_0 = 0{,}1341$	$n'_0 = 0{,}3996$ $l'_0 = 0{,}0120$ $\lambda'_0 = 0{,}0048$	$n'_2 = 0{,}5553$

$\lambda_n = 0{,}58878$, $= 0^{mm}{,}00058878$.

Digitized by Google

Digitized by Google

Beziehung steht. Der Grund dieses Verhaltens und damit seine physikalische Definition wird erst später gegeben werden.

Für den Specialfall, dafs der ultrarothe Gränzstrahl ins Unendliche fortrückt ($l_2 = \infty$), folgt zugleich der Strahl (λ_1, l_1) in die Unendlichkeit nach.

Wäre dagegen $n_0^2 = 2n_1^2$, folglich zugleich $n_0'^2 = 0$, so würde der Gränzstrahl (λ'_0, l'_0) in den Coordinaten-Anfangspunkt fallen, und das zweite Spectrum hörte auf zu existiren (vgl. über dieses §. 64).

Ich habe nun für die früher behandelten Substanzen die numerischen Werthe der hier besprochenen charakteristischen Strahlen berechnet und stelle dieselben der Uebersichtlichkeit wegen zu folgender Tabelle zusammen.

(Hier folgt Tab. 15.)

Abhängigkeit der Constanten von der Dichtigkeit.

48. Bei den bisherigen Betrachtungen wurde seitens des dispergirenden Mittels eine bestimmte Dichtigkeit vorausgesetzt, und es wurde angenommen, dafs die Constanten, welche Modificationen sie auch bei Aenderung der Dichtigkeit erleiden mögen, unter sich ein analoges Verhältnifs bewahren.

Was nun die Frage betrifft, in welcher Weise die einzelnen Constanten als Functionen der Dichtigkeit auftreten, so habe ich zunächst anzuführen, dafs es zur Beantwortung derselben fast gänzlich an Beobachtungsmaterial fehlt. Während die Messungen von Mascart und van der Willigen bezüglich der Ausdehnung und relativen Anordnung der Spectralfarben bisher ausgiebig benutzt werden konnten, liegen über die Abhängigkeit der Indices von der Temperatur nur von letzterem [1]) einige Daten vor, aber dieselben gehen nicht über das Intervall weniger Grade hinaus. Auch die Versuche von Dale u. Gladstone [2]), Landolt [3]),

1) *van der Willigen, Arch. du musée Teyler t. I, p.* 223.
2) *Dale u. Gladstone, Phil. transact.* 1858.
3) Landolt, Pogg Ann. Bd. CXVII, CXXII, CXXIII.

Digitized by Google

Wüllner [1]) und Anderen müssen im Allgemeinen leider unbenutzt bleiben, da dieselben sich auf die Beobachtung von drei Spectrallinien beschränken.

Sonach bleiben im Wesentlichen nur meine eigenen Versuche über die Dispersion der Gase; doch wird sich zeigen, dafs auch das Verhalten der anisotropen Medien zur Beleuchtung der vorliegenden Frage beiträgt.

49. Wenden wir uns zunächst zur Constanten K. Tab. 14 lehrt, dafs diese Gröfse, wiewohl sie sehr verschiedenem Werthe fähig ist, stets das pos. Vorzeichen bewahrt. Betrachtet man ferner einen Krystall gewissermaafsen als eine Juxtaposition dreier verschiedener Dichtigkeitszustände derselben chemischen Substanz, so zeigt sich, dafs K bei verminderter Dichtigkeit eine aufserordentlich rasche Abnahme erfährt. Sofern nun bei der geringen Zahl der vorliegenden Data ein allgemeiner Schlufs gestattet ist, so darf es als wahrscheinlich hezeichnet werden, dafs die in Rede stehende Constante stets von demjenigen pos. Anfangswerthe an, der ihr bei irgend einer Anfangsdichtigkeit zukommt, bei Verminderung derselben nach und nach bis Null hin abnimmt. Ob diese Abnahme über Null hinaus zu negativen Werthen fortschreiten kann, läfst sich vorläufig nicht ersehen, ich bemerke indefs vorgreifend (vgl. §. 59), dafs solches aus theoretischen Gründen nicht wohl der Fall ist, dafs vielmehr die Gleichung $k = 0$ stets dem Gränzzustand der Verdünnung ($d = 0$) entspricht.

Für diejenigen Substanzen also, für welche, wie beim Schwefelkohlenstoff, K schon bei irgend einer endlichen Dichtigkeit einen verschwindend kleinen Werth hat, wird die Gleichung $K = 0$ wenigstens bei Abnahme derselben fortdauernd erfüllt und ist daher für sie charakteristisch.

Betrachtet man ferner die Näherungsformel:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_1^2} + Kl^2 - \frac{\mathfrak{A}}{\frac{l^2}{\mathfrak{B}^2} - 1},$$

so ist klar, dafs die Abschwächung, die das Zusammenwir-

1) Wüllner, Pogg. Ann. Bd. CXXXIII.

Digitized by Google

ken der beiden letzten, die Wellenlänge enthaltenden Glieder auf die Dispersionscurve ausübt, eine von Farbe zu Farbe variirende ist. Sieht man den Quotienten:

$$\frac{\frac{Kl^2}{\mathfrak{A}}}{\frac{l^2}{\mathfrak{B}^2}-1}$$

als Maafs an für die Stärke des Einflusses des Coëfficienten K, so berechnet sich derselbe z. B. für Kalkspath (Ord. Strahl) und für die Fraunhofer'schen Linien A, H, R zu folgenden Werthen:

0,17775 0,01486 0,00568.

Derselbe nimmt also in der Richtung vom rothen zum violetten Ende aufserordentlich rasch ab.

Analog ist der Fall, wenn man diesen Quotienten zwar für die gleiche Farbe, aber für die verschiedenen Hauptbrechungsindices eines krystallinischen Mediums berechnet. Wählt man zu dem Zwecke als mittlere Farbe die der Spectrallinie E, so erhält man folgende Zahlen:

Tab. 16.

Kalkspath	Ord. Strahl	0,04869
	Extraord. Strahl	0,03658
Quarz	Extraord. Strahl	0,07524
	Ord. Strahl	0,07690
Arragonit	α	0,03359
	β	0,03384
	γ	0,02389.

Während der in Rede stehende Quotient für die beiden wenig verschiedenen Strahlen des Quarzes annähernd constant ist, fällt derselbe für die beiden andern Krystalle sehr beträchtlich, wenn man vom ordinären zum extraordinären, resp. von Strahl α und β nach γ fortschreitet. D. h. bei Verminderung der Dichtigkeit der ponderablen Substanz nimmt der Einfluſs, den die Constante k auf Dispersion und Brechung ausübt, successive ab. kl^2 wird also bei abnehmender Dichtigkeit nicht bloſs kleiner, sondern fällt selbst rascher ab als das dritte (Haupt-)Glied der Formel.

Digitized by Google

Dem entsprechend müssen umgekehrt die Wellenlängen λ_1 und λ_2 für den extraord. Strahl des Kalkspath gröfser seyn als für den ordinären, und für Arragonit γ gröfser als für α. Das ist in der That nach Tab. 15 der Fall.

Ein strenger, experimenteller Beweis für die Richtigkeit der vorgetragenen Ansicht ist damit freilich nicht gegeben. Ein solcher dürfte einstweilen unmöglich seyn. Die Genauigkeit nämlich, die ich bisher bei meinen Gasversuchen erzielt habe, erstreckt sich kaum über eine dreiconstantige Formel hinaus. Und was insbesondere die Untersuchung des günstigsten Stoffes — offenbar des Wasserdampfes — betrifft, so erfordert derselbe wegen seines hohen Siedepunktes speciell für ihn eingerichtete Apparate.

Fasse ich das Gesagte zusammen, so läfst sich nicht ohne eine gewisse Aussicht auf zukünftige Bestätigung die Vermuthung aussprechen, dafs die einfachere Dispersionsformel (Gl. 4, §. 41) nämlich:

$$\frac{\frac{1}{n^2}-\frac{1}{n_0^2}}{\frac{1}{n_\infty^2}-\frac{1}{n^2}} = \frac{\frac{l^2}{\lambda_0^2}-\frac{1}{n_0^2}}{\frac{1}{n_\infty^2}-\frac{1}{n_0^2}}$$

sich hinsichtlich der Fortpflanzung der optischen und chemischen Strahlung als das bezügliche Naturgesetz des gasförmigen Aggregatzustandes ausweisen werde.

50. Geht man zur Gleichung 8 oder auch zu den einfacheren 1 und 7 zurück, so trifft man auf die weiteren Constanten $\mathfrak{B}^2$ und $\mathfrak{A}$, A_0^2 und D. Ihr Zusammenhang mit den charakteristischen Strahlen ist gegeben durch die Gleichungen 3 und 6, nämlich:

$$\frac{\mathfrak{B}^2}{\lambda_0^2} = \frac{2}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2}, \quad \mathfrak{A} = \frac{\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_0^2}\right)^2}{\frac{2}{n_0^2}-\frac{1}{n_1^2}}$$

$$\frac{n_0^2}{n_1^2} = \frac{l_0^2}{A_0^2}, \qquad D = \left(\frac{n_0^2-n_1^2}{n_1^2}\right)^2,$$

vorausgesetzt, dafs k eine hinreichend kleine Gröfse ist. Ein Blick auf die beiden ersteren genügt, um nachzuweisen,

Digitized by Google

dafs sowohl $\mathfrak{B}^2$ als $\mathfrak{A}$ keine andere Bedeutung haben als die vorübergehend brauchbarer Hülfsgröfsen. In der That wechseln beide stets gleichzeitig ihr Vorzeichen, und dieses ist oft bei solchen Dispersionscurven verschieden, die, wie für Arragonit β und γ, in naher Verwandtschaft zu einander stehen.

Was die beiden übrigen Constanten A_0^2 und D betrifft, so sieht man es schon ihrer Form an, dafs dieselben einer selbstständigen Rolle fähig sind. A_0^2 beweist §. 44 zufolge das Vorhandenseyn einer potentiellen Anlage (eines Dispersions-Vermögens), D ist ein quantitatives Maafs der Aeufserung derselben. — Was zunächst A_0^2 betrifft, so ist dessen Verhalten wenigstens für den so wichtigen gasförmigen Aggregatzustand schon durch meine früheren Versuche[1]) ausreichend klar gestellt. Darf ich kurz an das eingehaltene Verfahren erinnern, so basirte dasselbe auf der Beobachtung eines Brewster-Jamin'schen Fransensystems. Werden nämlich zwei gleich dicke planparallele und an der Hinterseite belegte Spiegel in einiger Entfernung fast parallel aufgestellt, so zerlegt sich jeder die erste Platte treffende Lichtstrahl durch Reflexion an der Vorder- und Hinterfläche in je zwei conjugirte Strahlen, die dann die zweite Platte treffen, hier die umgekehrten Modificationen erleiden und schliefslich, sich nahezu superponirend, ins Auge gelangen. Da die Strahlen mit einem kleinen Ganguntei schiede anlangen, so entsteht ein System von Interferenzstreifen, das sich mittelst eines Fadenkreuzes fixiren läfst und auch dann noch seine Stellung unverrückt beibehält, wenn zwei gleich lange und durch gleiche planparallele Endplatten verschlossene Röhren so zwischen die Spiegel geschoben werden, dafs die binären Strahlenbündel durch je ein Rohr hindurchgehen. Bei meinen Versuchen wurde das Fransensystem entweder durch homogenes Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht oder

1) Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase. Zwar wurde dort im Anschlufs an eine zweiconstantige Formel das A_0^2 der Gl. 7 (S. 197) vernachlässigt, indefs erhält man bei strengerer Durchführung derselben eine Gröfse von derselben Ordnung wie für Flüssigkeiten.

Digitized by Google

durch Mischung dieser Lichter hervorgerufen. Befindet sich in den Röhren Gas und wird der Inhalt der einen langsam und continuirlich comprimirt oder dilatirt, so verschieben sich die Streifen, und die Anzahl der am Fadenkreuz vorüberziehenden kann nach Hunderten gezählt werden. Gesetzt, für eine bestimmte Farbe α sey der Anfangsindex n'_α, der schliefsliche, einer beliebigen andern Dichtigkeit entsprechende Index n_α, λ_α die zugehörige Wellenlänge, m_α die Anzahl der verschobenen Streifen und L die Länge der Röhren, so besteht die bekannte Relation:

$$L(n_\alpha - n'_\alpha) = m_\alpha \lambda_\alpha.$$

Und analog bei Benutzung einer zweiten Farbe β zwischen denselben Dichtigkeitsgränzen:

$$L(n_\beta - n'_\beta) = m_\beta \lambda_\beta.$$

Folglich:

$$\frac{n_\beta - n'_\beta}{n_\alpha - n'_\alpha} = \frac{m_\beta}{m_\alpha} \cdot \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha}.$$

Nun fand sich, dafs das Verhältnifs $\frac{m_\beta}{m_\alpha}$ bei allen Druckänderungen (z. B. für Luft zwischen $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Atmosphäre) constant blieb. Folglich ist auch:

$$\frac{n_\beta - n'_\beta}{n_\alpha - n'_\alpha} = \text{Const. oder } \frac{(n_\beta - n_\alpha) - (n'_\beta - n'_\alpha)}{n_\alpha - n'_\alpha} = C'.$$

Ist insbesondere die Anfangsdichtigkeit $= 0$, also $n'_\alpha = n'_\beta = 1$, so gilt auch die Beziehung:

23) $$\frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha - 1} = C_1.$$

Analog ist die Beziehung zwischen α und einer dritten Farbe γ; man erhält daher durch Division:

24) $$\frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha - n_\gamma} = \text{Const.}$$

welche Gleichung (innerhalb der Versuchsgränzen) für alle Dichtigkeiten gültig bleibt.

Diese Gleichung verwendet sich für den uns beschäftigenden Gegenstand in folgender Weise.

Mit Rücksicht auf die Kleinheit des Ueberschusses der Gasindices über die Einheit ist bekanntlich für Gase nahezu $n^2 - 1 = 2(n - 1)$, und da andererseits l kaum mehr von λ

Digitized by Google

verschieden ist, so schreibt sich unsere Dispersionsformel 7 für Gase auch also:

$$n - n_\infty = \frac{Z}{\lambda^2 - \Lambda_0^2},$$

wenn $\frac{1}{2} D \Lambda_0^2 = Z$ gesetzt wird. Für die drei Farben α, β, und γ gilt demnach den eben beschriebenen Versuchen gemäfs die Beziehung:

$$\frac{n\alpha - n\beta}{n\alpha - n\gamma} = \frac{\lambda^2\beta - \lambda^2\alpha}{\lambda^2\gamma - \lambda^2\alpha} \cdot \frac{\lambda^2\gamma - \Lambda_0^2}{\lambda^2\beta - \Lambda_0^2} = \text{Const.}$$

Diese Gleichung verlangt, dafs Λ_0 constant, d. h. von der Dichtigkeit unabhängig, sey. — So ist denn die in Rede stehende Constante zunächst für Gase eine unabänderliche, charakteristische Gröfse.

51. Was ferner die beiden übrigen Aggregatzustände betrifft, so verlieren zwar bei ihnen in Folge des Auftretens der Cohäsionskräfte die gesetzmäfsigen Beziehungen an Einfachheit, indefs darf wohl speciell seitens der Constante Λ_0 ein annähernd gleiches Verhalten erwartet werden, wie für den Gaszustand.

Zur Prüfung dieses Gegenstandes läfst sich von dem vielen vorliegenden Beobachtungsmaterial zufällig nur dasjenige verwerthen, was sich auf Schwefelkohlenstoff bezieht. Ich führte eben schon an, dafs alle einschlägigen Arbeiten sich auf die Beobachtung dreier Spectrallinien beschränken. Für Schwefelkohlenstoff liegen zwei Versuchsreihen vor, die eine von Dale und Gladstone [1]) — sie giebt die Indices für *A*, *D* und *H* zwischen den Temperaturen 0° und 40° —, die andere von Wüllner [2]), der die Indices der Wasserstofflinien zwischen 6° und 24° bestimmt hat. Obwohl die Gränzen der ersteren Reihe sehr viel entfernter liegen als die der zweiten, so gebe ich doch dieser letzteren den Vorzug, da die Indices genauer sind und überdiefs Interpolationsformeln vorliegen, welche die Fehler derselben auf wenige Einheiten der sechsten Stelle herabdrücken, und welche

1) Dale u. Gladstone, l. c. S. 887.
2) Wüllner, l. c. S. 16.

Digitized by Google

auch die Temperaturgränzen der Versuche in etwas zu überschreiten gestatten.

Versteht man unter t die Temperaturgrade, unter n_α, n_β und n_γ die bezüglichen Indices der Wasserstofflinien, so giebt Wüllner die folgenden Gleichungen:

$$n_\alpha = 1{,}634066 - 0{,}000780 \,.\, t$$
$$n_\beta = 1{,}669076 - 0{,}000810 \,.\, t$$
$$n_\gamma = 1{,}692149 - 0{,}000850 \,.\, t.$$

Demgemäfs entsprechen sich z. B.

$t = 0^0$	$n_\alpha = 1{,}634066$	$n_\beta = 1{,}669076$	$n_\gamma = 1{,}692149$
$= 25^0$	$= 1{,}614566$	$= 1{,}648576$	$= 1{,}670899$

Daraus erhält man mittelst Anwendung der drei bezüglichen Wellenlängen:

$$\lambda_\alpha = 0{,}65602,\ \lambda_\beta = 0{,}48597,\ \lambda_\gamma = 0{,}43379$$

auf bekanntem Wege die folgenden Data:

t	n_∞	n_0	Dn_∞^2	λ_0	l_0	A_0
0°	1,598761	2,180774	1,89381	0,28507	0,13072	0,09588
25°	1,580040	2,158694	1,87478	0,28248	0,13016	0,09578

In der That sind die beiden für A_0 erhaltenen Werthe als identisch zu betrachten, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs das Mittel derselben (0,09583) der ganzen Versuchsreihe Genüge leistet.

Es ist bedauerlich, dafs es an anderweitigem geeigneten Material noch immer fehlt. — Damit übrigens derartige Messungen ihren Zweck möglichst erreichen, erscheint es wünschenswerth, dafs die vier auszuwählenden Spectrallinien recht weit von einander abstehen, und dafs man es sich nicht verdriefsen lasse, die Temperaturen so weit wie möglich zwischen Gefrier- und Siedepunkt auszudehnen.

Näheres über diesen Punkt, insbesondere über die etwaige Identität zwischen dem A_0 des flüssigen und des Gaszustandes behalte ich einer künftigen Experimentaluntersuchung vor.

52. Wenn zufolge der Vorstellung, die man sich über die Constitution der krystallinischen Medien zu bilden pflegt,

Digitized by Google

die lineare Dichtigkeit der ponderablen Molecüle auf den verschiedenen Hauptlinien eines Krystalles verschieden grofs ist, so darf man, da ja die chemische Substanz dieselbe bleibt, hinsichtlich der durch Gl. 11 (§. 44) definirten Gröfse

$$\Delta_0^2 = \frac{L_0^2}{1 + kDL_0^2}$$

vermuthen, *dafs dieselbe längs allen diesen Linien einen gleichen unabänderlichen Werth behalte.*

In der That erhält man für die drei früher berechneten Krystalle die Zahlen:

Tab. 17.

Kalkspath	Ord. Str.	$\Delta_0 = 0{,}06035$
	Extr. Str.	$= 0{,}06085$
Quarz	Extr. Str.	$= 0{,}04298$
	Ord. Str.	$= 0{,}04268$
Arragonit	Strahl α	$= 0{,}0453$
	» β	$= 0{,}0428$
	» γ	$= 0{,}0456.$

Mit Abrechnung des Werthes für Arragonit β stehen die zusammengehörigen Gröfsen sich aufserordentlich nahe.

Die Bemerkungen der letzten Paragraphen lassen sich daher dahin zusammenfassen, dafs die Constante Δ_0 für Gase von der Dichtigkeit unabhängig ist, dafs dasselbe zu vermuthen steht für den flüssigen Zustand, und dafs selbst die Einwirkung der Krystallisationskraft sie anscheinend nicht verändert.

Ich definire daher nunmehr Δ_0 als diejenige (ultraviolette) Gränzwellenlänge λ_0, die der Gränze der Verdünnung ($d = 0$) entspricht.

53. Die bis jetzt zur Sprache gebrachten Punkte genügen, den Charakter derjenigen Aenderung festzustellen, welche die Dispersionscurve bei Zu- oder Abnahme der Dichtigkeit erleidet. Dafs nämlich die beiden noch übrigen Constanten n_1 und $D = \left(\frac{n_0^2 - n_1^2}{n_1^2}\right)^2$ zugleich mit der Dichtigkeit abnehmen, versteht sich eben von selbst.

Auf die Untersuchung der speciellen Form der Functionen $n_1 = f(d)$, $D = \varphi(d)$ gehe ich hier nicht ein. Dieselben

Digitized by Google

werden andere seyn für den gasförmigen und andere für den festen und flüssigen Aggregatzustand.

Ich will nur anführen, dafs Wüllner die für den Gaszustand geltende Beziehung:

$$\frac{n_\infty - 1}{d} = \text{Const.} \left(= \tfrac{1}{2}\frac{n_\infty^2 - 1}{d}\right)$$

auch auf die beiden übrigen Aggregatzustände für anwendbar hält, und zwar »in ähnlicher Weise wie das Mariotte'sche als ein Gesetz, dem sich das Verhalten der verschiedenen Substanzen mehr oder weniger nahe anschliefst.« Da indefs zur Begründung dieser Ansicht von einer mangelhaften Dispersionsformel Gebrauch gemacht und insbesondere das wichtige Glied Kl^2 vernachlässigt ist, so sieht man ein, dafs die Behauptung hinfällig geworden, resp. zu ihrer Stütze neuer Beweise bedarf. Wahrscheinlicher ist eine Reihe von der Form:

$$n_1^2 = 1 + ad + bd^2 + \ldots.$$

Die Gröfse D, die als Maafs betrachtet werden darf für die Stärke der Dispersion, ist, wie aus den oben erwähnten Versuchen (§. 50, Gl. 23 u. flgde) hervorgeht, für Gase der Dichtigkeit proportional. Dieses einfache Gesetz geht jedoch für feste und flüssige Körper in ein anscheinend verwickeltes über.

III.

Interpretation der Constanten aus der Theorie; ihre Abhängigkeit von der Molecular-Constitution.

54. Nachdem wir auf Grund der Erfahrung eine brauchbare Dispersionsformel gewonnen und sowohl hinsichtlich ihres Baues als hinsichtlich der Zahl ihrer Constanten zur vollen Bestimmtheit gelangt sind, erübrigt nur noch, die Constanten derselben, die bisher blofs nach der formellen Seite hin eine Interpretation erhalten haben, theoretisch zu begründen, d. h. sie aus den Elementen der Molecular-Constitution zu entwickeln.

Ich werde dabei die »*Essais sur la théorie mathématique de la lumière*« von Briot zu Grunde legen und prüfen,

Digitized by Google

ob die in denselben enthaltenen Grundsätze den Thatsachen genügen [1]).

Wie bereits §. 2 erwähnt wurde, sind es nach Briot nur die ponderablen Körper, denen — also mit Ausschluſs des reinen Weltäthers — ein Dispersionsvermögen zukommt. Diese Medien bilden ein Aggregat von ponderablen und Aethertheilchen, und die Kräfte, die dasselbe zusammenhalten, sind dreifacher Art; sie wirken attractiv zwischen den einzelnen ponderablen Molecülen, attractiv zwischen Körper- und Aethermolecülen und repulsiv zwischen den einzelnen Aethertheilchen. Insofern es nun wahrscheinlich ist, daſs alle diese Kräfte an dem Phänomen der Dispersion einen gröſseren oder geringeren Antheil haben, insofern hat die zusammengesetzte Form der erhaltenen Gleichung gewiſs nichts Auffälliges.

Für den ideellen Fall eines vollkommen durchsichtigen Körpers, also für den Fall, daſs die von aufsen erregte wellenförmige Bewegung des intermolecularen Aethers sich ohne Absorption, ohne Erhöhung der lebendigen Kraft der ponderablen Molecüle fortpflanzt und sonach auch ohne Schwächung das Mittel verläſst, — für diesen Fall bleiben die ponderablen Theilchen relativ in Ruhe, und die zur Dispersion beitragenden Kräfte reduciren sich auf zwei.

55. Was zunächst die Wirkung der Aethertheilchen auf einander betrifft, so setzt Briot dieselbe

$$= mmF(r) = mm\frac{\mu}{r^n},$$

unter m die Masse und unter r die Entfernung verstanden. Oder, wenn $\frac{F(r)}{r} = f(r)$ gesetzt wird,

$$= mmrf(r).$$

1) Daſs die im *Mémoire sur la dispersion* von Cauchy aufgestellten Principien durchaus unhaltbar geworden, unterliegt keinem Zweifel mehr. Wenn ich daher auf die entgegenstehenden Theorien etwas ausführlicher eingehe, so wolle man das damit entschuldigen, daſs dieselben der Cauchy'schen gegenüber kaum allgemeinere Verbreitung gefunden haben.

Digitized by Google

Beschränken wir uns auf einen isotrop geordneten Aether und auf Transversalschwingungen und nehmen der Einfachheit wegen die Z-Axe eines rechtwinklichen Coordinatensystems als parallel der Wellennormale, so findet **Briot** (Seite 43 der Uebersetzung), dafs die beiden Componenten der Gesammtkraft, welche die Aethertheilchen längs der Wellenebene sollicitirt, die folgende Gestalt haben:

1) $$mX = mY = (g + h)\varkappa^2,$$

wo

$$g = \frac{1}{2.3}\Sigma m r^2 f(r),\quad h = \frac{1}{2.3.5}\Sigma m r^4 \frac{f'(r)}{r},\quad \varkappa = \frac{2\pi}{l}$$

bedeuten und diese Summation auf alle innerhalb der Wirkungssphäre liegenden Theilchen auszudehnen ist. Bei dieser Entwickelung ist aber angenommen, dafs der Radius dieser Wirkungssphäre klein sey gegen die Länge einer Welle. Die entsprechenden Differentialgleichungen der Schwingungsbewegung sind dann:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - (g + h)\varkappa^2 . \xi = 0$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} - (g + h)\varkappa^2 . \eta = 0,$$

unter ξ und η die Excursionen verstanden. Diesen Differentialgleichungen entsprechen die Integrale:

$$\xi = A\cos(st - \varkappa\varrho + \alpha)$$
$$\eta = B\cos(st - \varkappa\varrho + \alpha),$$

vorausgesetzt, dafs s der Bedingungsgleichung:

$$s^2 = (g + h)\varkappa^2$$

Genüge leistet. Versteht man unter T die Schwingungsdauer und unter v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, so ist bekanntlich $s = \frac{2\pi}{T}$ oder wegen $l = v . T$ auch $s = v . \varkappa$. Demgemäfs folgt:

1$_b$) $$v^2 = g + h;$$

es ist also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unabhängig von der Wellenlänge.

56. Was sodann zweitens die Kraft betrifft, mit der die ponderablen Molecüle auf die Aethertheilchen einwirken,

Digitized by Google

so wird sich dieselbe in doppelter Weise äufsern. Als statische Kraft wird sie die gleichförmige Dichtigkeit des reinen Aethers aufheben und dieselbe so modificiren, dafs innerhalb der einzelnen Zelle die Dichtigkeit von Punkt zu Punkt variirt, aber in den homologen Punkten der aufeinander folgenden sich gleich bleibt. Als dynamische Kraft wird sie aber auf den schwingenden Aether noch einen besonderen Einfluſs üben, insofern bei dieser Bewegung die Abstände zwischen den heterogenen Molecülen sich in jedem Augenblick ändern. Fassen wir zunächst diese zweite Seite ausschliefslich ins Auge, so dafs die periodischen Ungleichheiten in der statischen Anordnung des Aethers vorläufig noch vernachlässigt werden.

Briot setzt (S. 71) die Kraft zwischen einem einzelnen ponderablen Molecül von der Masse m_1 und einem Aethermolecül von der Masse m gleich:

$$m m_1 r_1 f_1(r_1),$$

unter r_1 die beiderseitige Entfernung verstanden. Diese Kraft ist offenbar für alle Punkte einer Zelle verschieden. Es wird daher ihre Resultirende eine periodische Function, und man erhält Differentialgleichungen mit periodischen Coëfficienten. In erster Annäherung lassen sich dieselben durch ihren Mittelwerth ersetzen. Bestimmt man denselben für ein im Centrum einer Zelle gelegenes Aethermolecül und setzt:

$$g_1 = \Sigma m f_1(r_1),\ h_1 = \tfrac{1}{3}\Sigma m_1 r_1 f'_1(r_1),$$

so erhält man nach Briot für die mittlere Gröfse der beiden Kraftcomponenten nunmehr die Summen:

2) $$m X = m Y = (g + h)\varkappa^2 + (g_1 + h_1),$$

und es kommt für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit:

2b) $$v^2 = g + h + (g_1 + h_1)\frac{1}{\varkappa^2}$$
$$= (g + h) + \frac{g_1 + h_1}{4\pi^2} l^2.$$

Zu dem ersten Gliede, welches nach wie vor die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in einem isotropen Aether von der gleichen mittleren Dichtigkeit darstellt, tritt

Digitized by Google

also ein zweites Glied hinzu, welches dem Quadrate der Wellenlänge direct proportional ist.

Da diese Gleichung, für sich betrachtet, der Erfahrung offenbar widerstreitet, so meint **Briot**, das zweite Glied müsse $= 0$ seyn, und er sucht sogar diejenige Form der Function $f_1(r_1) = \frac{\mu_1}{r_1^{n+1}}$ auf, welche die Gleichung $g_1 + h_1 = 0$ zur Folge hat.

57. Betrachten wir weiter die statischen Aenderungen, welche die Gegenwart der ponderablen Molecüle in der Anordnung der Aethertheilchen hervorruft. Ohne die Attractionskraft zwischen ponderablen und Aethertheilchen der Form nach zu kennen, läfst sich die periodische Vertheilung der letzteren in folgender Weise zum Ausdruck bringen.

Versteht man nämlich in dem Ausdruck:

$$i(\alpha x + \beta y + \gamma z)$$

unter α, β, γ drei Constanten, unter i eine beliebige ganze Zahl und unter x, y, z die Coordinaten eines Aethertheilchens, so kann man für ein isotropes Mittel jede periodische Modification in der Lage desselben durch Summen von der Form:

$$\delta x = a' \sin i(\alpha x + \beta y + \gamma z)$$
$$\delta y = b' \sin i(\alpha x + \beta y + \gamma z)$$
$$\delta z = c' \sin i(\alpha x + \beta y + \gamma z)$$

darstellen. Für $i = 1$ ist offenbar die Modification in der Richtung des Abstandes zweier ponderablen Molecüle, wenn man diesen Abstand mit E und die Amplitüde mit a bezeichnet:

$$\delta\varrho = a \sin \frac{2\pi}{E}\varrho = a \sin h\varrho.$$

Die Anordnung des Aethers zwischen den ponderablen Molecülen gestaltete sich also ähnlich wie die Vertheilung der Luft zwischen den Dichtigkeits-Maximis einer longitudinalen Klangwelle.

Ohne nun **Briot** in der Verwendung dieser Gleichungen (S. 77) zu folgen, begnüge ich mich hervorzuheben, dafs wieder die mittlere Wirkung der periodischen Ungleichhei-

Digitized by Google

ten auf ein im Centrum einer Zelle liegendes Theilchen untersucht wird. Briot findet so (S. 91):

$$3) \quad mX = mY = (g+h)\left(1 - \frac{703}{2^2 . 3 . 5} h^2 \Sigma i^2 a_i^2\right) x^2 - \frac{3903}{2^4 . 5 . 7} (g+h) x^4 \Sigma a_i^2$$

und demgemäfs:

$$3_b) \quad v^2 = (g+h)\left(1 - \frac{703}{60} h^2 \Sigma i^2 a_i^2\right) - \frac{3903}{560} (g+h) x^2 \Sigma a_i^2,$$

wenn nämlich die Glieder mit höheren Potenzen von x^2 aufser Acht gelassen werden.

Man ersieht aus diesen Ausdrücken, dafs die Veränderung in der statischen Anordnung des Aethers einmal ein variables, das Quadrat der reciproken Wellenlänge enthaltendes Glied einführt, dafs sie aber auch zweitens den constanten Theil der Erscheinung, nämlich die Lichtgeschwindigkeit eines gleich dichten reinen Aethers, $(g+h)$, durch Aufnahme eines neuen Factors modificirt.

Die Kraftcomponenten haben also die Form:

$$mX = mY = (g'+h')x^2 - B'x^4 - \ldots\ldots$$

58. Wenn Briot die im vorigen § besprochene directe Einwirkung der ponderablen Molecüle auf die schwingenden Aethertheilchen leugnet, so erscheint das nur auf Grundlage der Erfahrung zulässig. Für den Fall daher, dafs ein solcher Einfluſs thatsächlich existiren sollte, haben die Componenten der auf das schwingende Theilchen transversal einwirkenden Gesammtkraft annäherungsweise die Form:

$$4) \quad mX = mY = (g_1 + h_1) + (g'+h')x^2 - B'x^4,$$

und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird:

$$4_b) \quad v^2 = (g_1 + h_1)\frac{1}{x^2} + (g'+h') - B'x^2 \ldots$$

oder:

$$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2} + \ldots$$

Diese nämliche Gleichung haben wir direct aus den Beobachtungen abgeleitet. Man mufs daher schliefsen, *dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Innern eines dispergirenden Mediums zwar grofsentheils abhängt von der*

Digitized by Google

mittleren Dichtigkeit des in demselben enthaltenen Aethers, dafs aber auch der Grad der Modification dieser Dichtigkeit seitens der ponderablen Molecüle sowie die Stärke der directen Einwirkung derselben sie wesentlich beeinflussen.

Ich will an dieser Stelle hervorheben, dafs bereits vor Briot aufser Redtenbacher auch Holtzmann [1]) und C. Neumann, letzterer in seiner Schrift über »die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, Halle 1863«, die Möglichkeit einer unmittelbaren Einwirkung der ponderablen Molecüle genügend betont haben.

Neumann giebt die Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = C\xi + C' \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + C'' \frac{\partial^4 \xi}{\partial x^4} + \ldots$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = C\eta + C' \frac{\partial^2 \eta}{\partial^2 x} + C'' \frac{\partial^4 \eta}{\partial x^4} + \ldots,$$

deren Integrale seitens der Fortpflanzungsgeschwindigkeit die folgende Gleichung bedingen:

$$\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 + C + C'\left(\frac{2\pi}{v \cdot T}\right)^2 + C''\left(\frac{2\pi}{v \cdot T}\right)^4 + \ldots = 0.$$

Oder, wenn man die früheren Bezeichnungen beibehält, in Anbetracht der Relationen $\lambda = \Omega \cdot T$, $l = v \cdot T$ ($\Omega =$ Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Weltraum):

$$\frac{1}{\lambda^2} + K' + \frac{a}{l^2} + \frac{b}{l^4} + \ldots = 0,$$

also dieselbe Form, die bei der Berechnung des Merz'schen Flintglases zur Anwendung gebracht wurde.

59. Nimmt man an, dafs die durch ein ponderables Molecül auf ein Aethermolecül ausgeübte Wirkung im umgekehrten Verhältnifs mit der $n$ten Potenz des Abstandes veränderlich sey, dafs also:

$$F_1(r_1) = \frac{\mu_1}{r_1^n} \text{ oder } f_1(r_1) \frac{\mu_1}{r_1^{n+1}},$$

so ergiebt sich mit Rücksicht auf die Bedeutung von g_1 und h_1, dafs $h_1 = -\frac{n+1}{3} g_1$, folglich:

1) Nach brieflichen Mittheilungen an J. Müller, vgl. Pogg. Ann. Bd. CV, S. 545.

Digitized by Google

$$K = g_1 + h_1 = -\frac{n-2}{3} \Sigma m_1 \frac{\mu_1}{r_1^{n+1}}.$$

Die hier stehende Summe ist eine Function der Dichtigkeit. Mit Rücksicht auf die Bemerkungen des §. 49 würde man daher nunmehr schliefsen, *dafs bei abnehmender Dichtigkeit eines dispergirenden Mittels der Einfluſs der directen Einwirkung der ponderablen Molecüle rascher abnimmt als der Einfluſs der periodischen Ungleichheiten des Aethers.*

60. Wenden wir uns zu diesen, also zur Gleichung 3, zurück. Dieselbe mufs unmittelbar, vorausgesetzt, dafs die fehlenden höheren Potenzen von $\varkappa^2$ hinzugefügt werden, die Dispersion des Schwefelkohlenstoff und insbesondere die der Gase repräsentiren. — Dividirt man durch Ω^2, setzt $g+h=\omega^2$, $\varkappa = \frac{2\pi}{l}$, $h = \frac{2\pi}{E}$, wo E den Abstand der ponderablen Molecüle bedeutet, so schreibt sie sich:

$$5) \quad \frac{1}{n^2} = \frac{\omega^2}{\Omega^2}\left(1 - 0{,}0465 \frac{\Sigma i^2 a_i^2}{E^2}\right) - 275{,}2 \frac{\omega^2}{\Omega^2} \frac{\Sigma a_i^2}{l^2} - \ldots$$

Die periodischen Ungleichheiten wurden dabei dargestellt durch die Fourier'sche Reihe:

$$\delta\varrho = \Sigma a_i \sin \frac{2i\pi}{E} \varrho.$$

61. Was zunächst die Dispersion der Gase betrifft, so ist offenbar der Abstand zweier Gasmolecüle ein verhältnifsmäfsig beträchtlicher, $\delta\varrho$ und a sind daher im Verhältnifs zu E sehr klein. Es möge nun annäherungsweise gestattet seyn, die hier stehende Reihe nach dem ersten Gliede abzubrechen, also:

$$i = 1, \quad \delta\varrho = a \sin \frac{2\pi}{E} \varrho, \quad \Sigma i^2 a_i^2 = \Sigma a_i^2 = a^2$$

zu setzen. — Denkt man sich die Gasmolecüle kubisch geordnet, so würde E^3 gleich seyn dem Volum eines Kubus, also gleich dem reciproken Werthe der Gasdichtigkeit d. Es ist also:

$$\frac{1}{E^2} = d^{\frac{2}{3}}.$$

Digitized by Google

Nun lehrt die Erfahrung, dafs sehr nahe $\frac{n^2-1}{d} = \frac{n_\infty^2-1}{d}$ = Const., also $\frac{1}{n_\infty^2} = \frac{1}{1+C.d}$ ist. Setzt man daher:

$$\frac{\omega^2}{\Omega^2}(1 - 0{,}0456 \,.\, a^2 d^{\frac{2}{3}}) = \frac{1}{1+C.d} = \frac{1}{n_\infty^2},$$

so darf man schliefsen, dafs nahezu der mit $d^{\frac{2}{3}}$ multiplicirte Factor $= 0$ ist.

Der charakteristische Brechungsindex n_∞ der Gase giebt also diejenige Geschwindigkeit des Lichtes, mit der sich in einem reinen Aether von der gleichen mittleren Dichte sämmtliche Farben fortpflanzen würden. Man hat sonach einfacher:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_\infty^2} - 275{,}2 \frac{1}{n_\infty^2} \frac{a^2}{l^2} - \ldots.$$

Andererseits war oben (zufolge Gl. 1, §. 40):

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_\infty^2} - \mathfrak{A} \frac{\mathfrak{B}^2}{l^2} - \mathfrak{A} \frac{\mathfrak{B}^4}{l^4} - \ldots..$$

Die Gleichsetzung der zweiten Glieder giebt gemäfs Gl. 3, §. 41, die Beziehung:

$$275{,}2 \frac{a^2}{n_\infty^2} = \left(\frac{1}{n_\infty^2} - \frac{1}{n_0^2}\right)^2 \lambda_0^2,$$

die mit Rücksicht auf Gl. 6) §. 42 auch die folgende Form annimmt:

$6_a)$ $$275{,}2 \frac{a^2}{A_0^2} = \left(\frac{n_0^2}{n_\infty^2} - 1\right)^2;$$

Zieht man beiderseits die Wurzel aus, so kommt:

$$16{,}59 \frac{a}{A_0} = \frac{n_0^2 - n_\infty^2}{n_\infty^2}.$$

Nun empfiehlt sich offenbar als Maafs für die Gröfse der Dispersivkraft eines Gases kein Ausdruck mehr als der Quotient:

$$\frac{n_0^2 - n_\infty^2}{n_\infty^2} = 2 \frac{n_0 - n_\infty}{n_\infty}.$$

Man hat daher den Satz: *Die Dispersivkraft eines Gases ist der Amplitüde der periodischen Ungleichheiten des in ihm enthaltenen Aethers proportional.*

Digitized by Google

Diese Dispersivkraft soll ferner bei gleicher Amplitüde in verschiedenen Gasen verschieden grofs seyn, da ja A_0 für die einzelnen eine charakteristische Gröfse ist. Man hätte eben die Proportion:

$$\left(\frac{n_0^2 - n_\infty^2}{n_\infty^2}\right)' : \left(\frac{n_0^2 - n_\infty^2}{n_\infty^2}\right)'' = A''_0 : A'_0,$$

und auf die Dichtigkeit, bei der die Amplitüden gleich sind, käme es weiter nicht an.

Eine solche Folgerung erscheint befremdend. Es wurde nämlich $i = 1$, folglich in allen Gasen eine gleiche Anordnung des Aethers vorausgesetzt; ist daher die Dichtigkeit als solche gleichgültig, so giebt es hinsichtlich ihrer Constitution keine weiteren Unterschiede mehr, und es müfste die dispergirende Kraft für alle gleich seyn.

Man vermeidet diesen Widerspruch, wenn man der chemischen Substanz als solcher einen Einflufs zugesteht auf den Charakter der Modification des Aethers, wenn man also, um akustisch zu sprechen, in den einzelnen Gasen einen Aether von gewissermaafsen verschiedener Schwingungsform voraussetzt. Geht man zu dem Ende auf die Reihe:

$$\delta\varrho = a_1 \sin\frac{2\pi}{E}\varrho + a_2 \sin\frac{4\pi}{E}\varrho + a_3 \sin\frac{6\pi}{E}\varrho + \ldots$$

zurück und setzt:

$$a_1 = c_1 . a, \quad a_2 = c_2 . a, \ldots a_i = c_i . a,$$

wo unter a irgend eine Partial-Amplitüde verstanden werde, so erhält man:

$$\Sigma a_i^2 = a^2 (c_1^2 + c_2^2 + \ldots).$$

An die Stelle der Gleichung 6_a) tritt die folgende:

6) $$275{,}2\ \frac{\Sigma a_i^2}{A_0^2} = \left(\frac{n_0^2}{n_\infty^2} - 1\right)^2.$$

Und wenn man setzt:

7) $$275{,}2\,(c_1^2 + c_2^2 + \ldots)\frac{1}{A_0^2} = \frac{1}{a_1^2},$$

so vereinfacht sie sich auf:

8) $$\frac{a}{a_1} = \frac{n_0^2 - n_\infty^2}{n_\infty^2} \quad \text{oder:} \quad \frac{1}{a_1} = \frac{\frac{n_0^2 - n_\infty^2}{n_\infty^2}}{a}.$$

Digitized by Google

Diese neue Constante $\frac{1}{a_1}$, die nichts anderes ist als das Verhältnifs der zerstreuenden Kraft zur Amplitüde, läfst sich füglich als das Zerstreuungsvermögen definiren. Man ersieht aus Gleichung 7), dafs dasselbe abhängig ist von der Anordnung des Aethers im Allgemeinen und aufserdem noch von der charakteristischen Wellenlänge Λ_0.

Was nun diese letztere betrifft, so zeigte sich oben, dafs dieselbe ausschliefslich mit der chemischen Natur der dispergirenden Substanz, nicht aber mit der Dichtigkeit derselben variire.

Die chemische Substanz als solche kann aber keinen anderen Einfluſs üben, als dafs sie den Aetherhüllen der einzelnen Molecüle ein specifisches Gepräge, folglich den periodischen Ungleichheiten innerhalb der Zellen einen bestimmten Charakter aufdrückt. Dieser ist aber gegeben durch die Factoren c_1, c_2 ... der Amplitüde a, und sonach ist Λ_0 eine reine Function derselben. Es läfst sich schreiben:

$$\Lambda_0 = f(c_1, c_2 \ldots).$$

Da nun Λ_0 von der Dichtigkeit unabhängig ist, so läfst sich, insofern offenbar innerhalb der Fourier'schen Reihe jede einzelne Partial-Amplitüde als gleichwerthig an der Gesammtsumme betheiligt ist, der Forderung:

$$\Lambda_0 = \text{Const.}$$

nicht anders entsprechen als durch das System der folgenden Gleichungen:

$$c_1 = \text{Const.}, \; c_2 = \text{Const.} \ldots$$

Es wäre daher der Charakter der periodischen Modificationen des Aethers abhängig von der chemischen Substanz, dagegen unabhängig von der Dichtigkeit.

Mit Rücksicht hierauf wird nunmehr der ganze Ausdruck 7 constant, und so folgt, *dafs das Dispersionsvermögen der Gase nur abhängig ist von der chemischen Substanz, dagegen unabhängig von der Dichtigkeit.*

Dieser Satz durfte allerdings von vorn herein erwartet werden.

Digitized by Google

Endlich ergiebt sich wegen Gl. 23), §. 50, nämlich:

$$n_\beta - n_\alpha = C_1(n_\alpha - 1),$$

dafs:

$$\frac{a}{a_1} = \frac{n_0^2 - n_\infty^2}{n_\infty^2} = c\sqrt{d}.$$

D. h. die Dispersivkraft der Gase oder die Amplitüde der periodischen Ungleichheiten ihres Aethers ist der Quadratwurzel aus ihrer Dichtigkeit proportional.

Wenngleich der Coëfficient k seiner Schwäche halber bei Gasen nicht hervortritt, so ist doch der directe Einfluſs der ponderablen Molecüle auf die Aetherschwingungen zugleich mit der Existenz jener gegeben. Bei Zunahme der Wellenlänge muſs daher schliefslich eine Gränze erreicht werden, die definirt ist durch die Gleichungen:

$$l_2 = \frac{1}{\sqrt{2k}},\quad n_2 = \frac{n_\infty}{\sqrt{2}}.$$

62. Wendet man sich weiter zu den beiden übrigen Aggregatzuständen, so werden die Verhältnisse verwickelter.

Was zunächst das erste Glied der Gleichung 5 betrifft, so schreibt sich dasselbe:

9) $$\frac{\omega^2}{\Omega^2}\left(1 - 0{,}0465\frac{\Sigma i^2 a_i^2}{E^2}\right) = \frac{1}{n_1^2},$$

und es muſs der Erfahrung überlassen werden, bis zu welchem Grade der eingeklammerte Factor, der ($i = 1$ gesetzt) angenähert für $a = \frac{1}{20}E$ gleich 0 wird, einen Einfluſs ausübt.

Der charakteristische Index n_1 erscheint also nicht mehr als reine Function der mittleren Dichtigkeit des eingeschlossenen Aethers, sondern zugleich als abhängig von der Amplitüde seiner Modification.

Will man ebenso das zweite, die reciproke Wellenlänge enthaltende Glied der Reihe 5) mit dem entsprechenden Gliede der erhaltenen Dispersionsformel identificiren, so kommt:

$$275{,}2\frac{\omega^2}{\Omega^2}\Sigma a_i^2 = D L_0^2 \frac{1}{n_1^2}.$$

Nun ist die rechts stehende Gröſse L_0^2 definirt durch Gleichung 11) (§. 44), nämlich:

Digitized by Google

$$L_0^2 = A_0^2(1 + kDL_0^2)$$

oder:

$$L_0^2 = \frac{A_0^2}{1 - kDA_0^2}.$$

Es erhellt daraus, dafs wenigstens für die berechneten Substanzen L_0^2 nur aufserordentlich wenig von A_0^2 verschieden ist. Nehmen a und k gleichzeitig zu, so wächst auch L_0^2.

Annäherungsweise wird man auch jetzt noch die für Gase aufgestellte Gleichung 8), nämlich:

$$\frac{a}{a_1} = \frac{n_0^2 - n_1^2}{n_1^2}$$

als gültig betrachten und unter a_1 eine Gröfse verstehen dürfen, die zwischen ziemlich weiten Gränzen constant bleibt. Sonach läfst sich in Uebereinstimmung mit den früheren numerischen Resultaten behaupten, dafs *der Charakter der periodischen Ungleichheiten sich auch in flüssigen und festen Medien, wenn überhaupt, so doch nur langsam mit der Dichtigkeit ändert, und dafs die dispergirende Kraft der Maximal-Amplitüde nahezu proportional ist.*

Es wird $a = a_1$, wenn $n_0^2 = 2n_1^2$, und da diese Bedingung keine andere ist als die, welche die von uns gegebene Dispersionsformel in die Christoffel'sche umwandelt, so hätte man den Satz:

Wenn die Dichtigkeit eines durchsichtigen Mediums, das, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, seitens seiner ponderablen Molecüle nur eine äufserst schwache directe Einwirkung bethätigt, von der Gränze $d = 0$ an continuirlich gesteigert wird, so wird die zugehörige Curve der Dispersion einmal, bei einer ganz bestimmten Dichtigkeit, in eine Lage kommen, deren mathematischer Ausdruck die Christoffel'sche Formel ist; die dieser Dichtigkeit entsprechende Amplitüde ist angenähert $= a_1$.

Darf insbesondere bei den Krystallen die Constante a_1 für die Hauptbrechungsindices als gleich angenommen werden, so verhalten sich z. B. für Kalkspath die dem ord. und extraord. Strahle entsprechenden Amplitüden:

$$a_0 : a_e = 860 : 687.$$

Digitized by Google

Und für die Strahlen α und γ des Arragonit:

$$a_\alpha : a_\gamma = 1131 : 931.$$

63. Ich habe bisher die Erscheinungen vom Standpunkte der Theorie aus dargelegt und die früher gewonnenen Beziehungen demgemäfs in erpretirt. Man sieht, dafs dieselbe die Constanz der Gröfse A_0^2 sowie die Kleinheit der Aenderungen seitens L_0^2 — also Verhältnisse, die vom blofs empirischen Gesichtspunkt aus auffällig erscheinen könnten, — ganz gut erklärt.

Was im Uebrigen den Werth der Briot'schen Hypothese betrifft, so hat vor Kurzem Mees[1]) hinsichtlich der Dispersion krystallisirter Medien eine Reihe von Bedenken gegen sie ausgesprochen. Da dieselben auf Grund der Annahme Briot's, dafs $K = g_1 + h_1 = 0$, erhoben werden, und da dieser Gleichung zufolge die Einwirkung der ponderablen Molecüle auf die Aethertheilchen dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional wäre, so ist klar, dafs fortan mit dem Fallenlassen derselben die zwischen Körper- und Aethertheilchen wirkende Kraft in jede andere, angemessener scheinende Beziehung zum Abstand r gebracht werden kann. Nun verlangt eben die Untersuchung von Mees, dafs diese Kraft als rasch abfallend gedacht wird.

Der Hauptvorwurf, den man der Briot'schen Theorie machen kann, ist meines Erachtens der, dafs sie den Zusammenhang zwischen mittlerer Dichte und Amplitüde stillschweigend übergeht, dafs sie die Schwingungen der ponderablen Theilchen ignorirt, resp. dem durchsichtigen Aggregate eine absolute Elasticität zulegt. Auch ist zu bemerken, dafs Briot die auf anderem Wege gewonnene Hypothese, dafs die Aethertheilchen sich gegenseitig mit einer Kraft, die der sechsten Potenz ihres Abstandes umgekehrt proportional ist, abstofsen, in seine Rechnungen einführt. Endlich entbehrt die Briot'sche Dispersionstheorie insofern ihres Abschlusses, als die Cauchy'sche Reihe 1 nur willkührlich bis zum zweiten Gliede entwickelt und über die Convergenz der weiteren Glieder hinweggegangen wird.

1) Mees, diese Ann. Bd. CXXXIV, S. 118.

Digitized by Google

Ohne Zweifel werden für den nothwendig scheinenden Um- und Ausbau dieser Theorie die im Vorstehenden gegebenen empirischen Resultate eine sicherere Grundlage abgeben als solche bis dahin möglich war.

64. Zum Schlusse dieser Untersuchung komme ich nochmals auf die Gränzen der Brechbarkeit. Was zunächst ihre Begränzung durch die charakteristischen Indices und Wellenlängen n_0, l_0; n'_0, l'_0 betrifft, so ersieht man den Zusammenhang zwischen ihnen und der Maximal-Amplitüde a aus Gleichung 8), die sich auch so schreibt:

$$n_0^2 = n_1^2 \left(1 \pm \frac{a}{a_1}\right)$$

$$l_0^2 = \Delta_0^2 \left(1 \pm \frac{a}{a_1}\right).$$

Der äufsere Grund dieser Begränzung liegt in der Form der Dispersionsgleichung, der innere in der Unverträglichkeit gewisser Schwingungsdauern mit der Vertheilung der Kräfte und Massen im Innern des zusammengesetzten Aggregates.

Fällt daher auf die brechende Substanz ein Lichtstrahl, dem ein complexer Brechungsindex zukommt, so wird derselbe entweder total reflectirt, oder es wird seine Schwingungsarbeit schon an der Gränzfläche in eine andere Bewegungsform umgewandelt.

Wenn so die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Wellenlänge plötzlich ins Imaginäre überspringt, so läfst sich natürlich erwarten, dafs die Anordnung des Mittels schon auf die benachbarten Schwingungen eine gewisse Dämpfung ausüben werde. Ist dem entsprechend das Schwingungsgesetz der oscillirenden Punkte von der Form:

$$y = A e^{-hx} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{l}\right),$$

wo der Schwächungscoëfficient h eine nicht näher bekannte Function der Fortpflanzungsgeschwindigkeit sowie der charakteristischen Strahlen des Mittels bedeutet, so bleibt selbstverständlich die Existenz des zweiten, §. 47 angedeuteten Spectrums der ganz kurzen Wellen wenigstens für gröfsere

Digitized by Google

Dichtigkeiten durchaus problematisch. Nur für den Fall eines sich continuirlich verdünnenden Gases müfste es hervortreten und für $d = 0$ sich unmittelbar an das erstere anschliefsen.

Die hier in Rede stehende Absorption macht es wahrscheinlich, dafs schon für den zugänglicheren Theil der chemischen Strahlen die Schwierigkeit der Beobachtung der ultravioletten Linien in dem Maafse ansteigt, als die Gränzwellenlänge sich dem rothen Ende des Spectrums nähert. Man pflegt gewöhnlich hinsichtlich der Permeabilität dieser Strahlen für die verschiedenen Mittel eine Rangordnung aufzustellen, in der Quarz oder Kalkspath die erste, Flintglas eine mittlere und Schwefelkohlenstoff eine niedere Stellung einnimmt. Dem entsprechend hat auch Mascart das Refractionsspectrum des Kalkspath bis zur Linie T, das des Flintglases dagegen nur bis O scharf (photographiren und) messen können. Nun lehrt ein Blick auf Tab. 15, dafs die Gränzwellenlängen für die genannten Substanzen die Werthe haben:

Quarz	$\lambda = 0{,}134$
Flintglas Rossette	$= 0{,}238$
Schwefelkohlenstoff	$= 0{,}283.$

Eine sehr beträchtliche Gränzwellenlänge kommt dem von Dale und Gladstone[1]) beobachteten Phosphor, sowie einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff zu. Für letztere beträgt dieselbe ungefähr 0,3, sie fällt also ziemlich mit der Wellenlänge der Mascart'schen Linie R zusammen.

65. Der anderen Gränze des Spectrums entspricht, so lange wenigstens das Product $k\Lambda_0^2$ genügend klein ist, ein Strahl, dessen Elemente bestimmt sind durch die Gleichungen:

$$l_2 = \frac{1}{\sqrt{2k}}, \quad n_2 = \frac{n_1}{\sqrt{2}}.$$

Für $n_1 = 1{,}414$ würde $n_2 = 1$, und für eine noch ge-

1) *Dale und Gladstone, Phil. Mag. t. XVII, p.* 30. Diese Ann. Bd. CVIII, S. 632.

Digitized by Google

ringere Dichtigkeit des durchsichtigen Aggregates würde die Geschwindigkeit, mit der sich die Gränzwelle im Innern desselben fortpflanzt, gröfser als die Geschwindigkeit (Ω) des Lichtes im freien Aether.

Die Gränzwellenlänge l_2 wird insbesondere für Gase sehr beträchtlich und rückt bei fortschreitender Verdünnung in die Unendlichkeit. Schreibt man $\omega_2 = \omega_1 \sqrt{2}$, so ist:

$$\omega'_2 = \Omega \sqrt{2}$$

diejenige Geschwindigkeit, die in einem unendlich dünnen Gase von einer Welle von unendlich grofser Länge höchstens erreicht wird. Da indefs schon endlichen Wellen von einer gewissen beträchtlichen Gröfse an angenähert dieselbe Geschwindigkeit zukommen wird und da andererseits auch für atmosphärische Luft n_1 ($= 1{,}000290$) nahezu $= 1$ ist, so erhält man für die in ihr mögliche Geschwindigkeit der gröfsten Wellen, je nachdem man den Aberrationsbeobachtungen zufolge $\Omega = 41994$ oder nach Fizeau $= 41882$ Meilen setzt, die resp. Werthe $\omega'_2 = 59371$ oder $= 59230$.

Bekanntlich ist nach Kohlrausch und Weber[1])

$$c = 59320$$

diejenige relative Geschwindigkeit zweier elektrischen Massen gegen einander, bei der sie nicht mehr auf einander einwirken.

Nach Tab. 15 ist auch für Wasser der Gränzindex $n_2 < 1$, so dafs sich die Aetherstrahlung im Wasser je nach der Länge der Wellen bald langsamer, bald rascher fortpflanzt als im Vacuum. Damit diese Verhältnisse in die Erscheinung fallen, wäre nothwendig, dafs diejenige Wellenlänge, für welche der Index durch die Einheit hindurchgeht, nämlich $\lambda = \sqrt[4]{\frac{n_1^2 - 1}{n_1^4 k}}$ eine Gröfse von der Ordnung der gewöhnlichen optischen Wellenlängen würde, dafs also k und damit die Dichtigkeit der ponderablen Molecüle einen un-

1) Vgl. die Ansichten von Riemann, C. Neumann und Betti über das Verhältnifs der Licht- und Elektricitätsbewegung und ihre Kritik von Clausius. Diese Ann. Bd. CXXXV, S. 607. — Ferner Lorenz, diese Ann. Bd. CXXXI, S. 243.

Digitized by Google

gewöhnlich hohen Werth erreichten. Vielleicht werden dünne durchsichtige Metallblättchen am ersten diesen Bedingungen entsprechen [1]).

Für den einfachen Christoffel'schen Specialfall wäre sonach dem Bisherigen zufolge die Brechbarkeit zwischen den Gränzen:

$$n_0 = n_1\sqrt{2}$$
$$n_1 = n_2\sqrt{2}$$
$$n_0 = 2n_2$$

enthalten.

Fasse ich schliefslich den Inhalt der Untersuchung zusammen, so glaube ich gezeigt zu haben, dafs die erhaltene Dispersionsformel:

$$v^2 = \frac{A}{B - l^2} + \frac{C}{D - l^2},$$

sowie sie sich aus der Erfahrnng mit Nothwendigkeit zu ergeben schien, so auch dem gegenwärtigen Standpunkt der Theorie in hohem Grade entspricht.

Ihr zufolge wirken zur Hervorrufung der Dispersion im Allgemeinen zwei wesentlich verschiedene, nicht parallel laufende Kräfte zusammen, und wie z. B. beim Schwefelkohlenstoff der Einflufs der einen stark zurücktritt, so mag es andere Medien geben, in denen umgekehrt die periodische Modification des Aethers klein ist gegen die directe Einwirkung der ponderablen Molecüle.

Ob unserer Formel eine höhere Berechtigung zukommt als die eben angedeutete, darüber wird erst die zukünftige Beobachtung des ausgedehnten elektrischen Spectrums, eine gröfsere Berücksichtigung der Indices der dunklen Wärme-

1) Vgl. einen Versuch von Quincke, diese Ann. Bd. CXIX, S. 368; Bd. CXX, S. 599. — Von den Flüssigkeiten geben anscheinend nächst Wasser Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorzinklösung für K die gröfsten Werthe. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dafs diese Constante in einer gewissen Beziehung steht zu ihrer Leitungsfähigkeit für Elektricität.

Digitized by Google

strahlen [1]) sowie ein erweitertes Studium des Einflusses der Dichtigkeit entscheiden können.

In letzterer Beziehung erinnere ich beispielsweise an die zuerst von Jamin [2]) beobachtete Anomalie der Indices des Wassers bei Temperaturen unterhalb seines Dichtigkeitsmaximums, eine Abweichung, die vielleicht als Totalwirkung mehrerer sich entgegenwirkender, zwar regulär, aber ungleich schnell abnehmender Einzelkräfte eine naturgemäfse Erklärung findet.

Bonn, December 1869.

Zusatz.

Vom Sylvin, derjenigen Substanz, die nach den Untersuchungen von Magnus [3]) und Knoblauch [4]) der strahlenden Wärme gegenüber dasselbe Verhalten zeigt wie Steinsalz, sind kürzlich die Brechungsindices von Tschermak [5]) gemessen worden. Ordnet man die gegebenen Data, die sich zwischen den Gränzen $B - G$ halten, in die Gruppen BC, DE, Eb, FG, so erhält man für die Elemente der charakteristischen Strahlen folgende Zahlen:

$n_2 = 1{,}0447$	$n_1 = 1{,}47747$	$n_0 = 1{,}7885$
$l_2 = 7{,}632$	$l_1 = 0{,}9148$	$l_0 = 0{,}1359$
$\lambda_2 = 7{,}974$	$\lambda_1 = 1{,}3516$	$\lambda_0 = 0{,}2431.$

Der Sylvin wäre demzufolge durchgänglich für Strahlen, die nach akustischer Eintheilung etwa 5 Octaven umfassen.

1) Nach einer nicht gerade exacten Messung von J. Müller (l. c. Ann. Bd. CV) soll der Brechungsindex der äufsersten im Sonnenlicht enthaltenen Wärmestrahlen für Kronglas $n = 1{,}506$ betragen, während sich der asymptotische Gränzindex der Christoffel'schen Formel zu $n_\infty = 1{,}516$ berechnet. Müller vermag eine so bedeutende Differenz aus der Gröfse der Beobachtungsfehler nicht zu erklären. Dafs nach der von mir gegebenen Formel die Indices des Kronglases einmal durch den beobachteten Werth hindurchgehen, unterliegt keinem Zweifel.

2) *Jamin*, *Compt. rend. t. XLIII*, *p.* 1191. — Aehnliche Anomalien für Glas, vgl. Fizeau, *Ann. de chim. 3. série t. LXVI*, *p.* 429. Diese Ann. Bd. CXIX, S. 87.

3) Magnus, diese Ann. Bd. CXXIV, S. 302.

4) Knoblauch, diese Ann. Bd. XXXVI, S. 66.

5) Tschermak, Wiener Sitzungsberichte Bd. LVIII, S. 147.

Digitized by Google

Obigen Zahlen entsprechen zwischen Beobachtung und Rechnung die Differenzen:

	B	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*	*G*
n	1,48609	1,48727	1,49044	1,49463	1,49546	1,49846	1,50572
Δ	−1	+1	−1	+1	−1	+5	−5

Sofern nun angenommen wird, dafs nach der ultrarothen Gränze hin ebensowohl eine allmählige Absorption eintritt wie nach der ultravioletten, so läfst sich, falls man die berechneten charakteristischen Strahlen für hinlänglich genau hält, folgender Schlufs ziehen. Da der Sylvin für die Strahlen eines bis zu 100° erhitzten Metalles noch *vollkommen* diatherman ist, und da nach Knoblauch die in Rede stehende Wärmequelle wesentlich Strahlen gleicher Brechbarkeit aussendet, so ist die Wellenlänge derselben jedenfalls beträchtlich kleiner als die oben gegebene Gränzwellenlänge:

$$\lambda_2 = 0^{mm},00797.$$

Müller (l. c.) schätzt die Wellenlänge der äufsersten im Sonnenlicht enthaltenen dunklen Wärmestrahlen zu etwa $0^{mm},0048$.

II. *Ueber das Tönen erhitzter Röhren und die Schwingungen der Luft in Pfeifen von verschiedener Gestalt; von Dr. Carl Sondhaufs.*

(Schlufs von S. 53).

5. *Ueber die Schwingungen der Luft in gedeckten Pfeifen.* Das Geschichtliche über die Pfeifen ist in den Einleitungen zu den Arbeiten von G. Wertheim »Ueber die Schallschwingungen der Luft« [1]), von Zamminer »Ueber Schwingungsbewegung der Luft« [2]) und von Helmholtz

1) A. a. O. S. 485.

2) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 173.

Digitized by Google

»Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden« [1]) ausführlich zusammengestellt und liefert den unerfreulichen Nachweis, dafs die wichtigsten Probleme noch nicht gelöst sind, obgleich die bedeutendsten Gelehrten sich damit beschäftigt haben. Hr. Helmholtz bemerkt, dafs die mathematische Theorie der Orgelpfeifen von den bedeutendsten mathematischen Physikern vielfältig behandelt worden, aber seit den ersten Schritten, durch welche Daniel Bernouilli und Euler eine annähernde Erklärung der Hauptzüge der Erscheinung fanden, um keinen wesentlichen Schritt vorgerückt ist; und Zamminer beginnt mit den Worten: »Seit Daniel Bernouilli die Gesetze der Luftschwingungen in cylindrischen Röhren ihren Grundzügen nach erforschte, haben die Untersuchungen über die Schwingungsbewegung der Luft nur wenig neue Thatsachen ans Licht gebracht und noch weniger Anhaltspunkte zur Bestimmung der Tonhöhe beliebig gestalteter Luftmassen, welche durch Anblasen in Schwingung versetzt sind, geboten.« Dieses Urtheil scheint mir in Beziehung auf die experimentellen Leistungen etwas streng, auch begreife ich nicht, warum Hr. Zamminer von meinen damals schon veröffentlichten Arbeiten gänzlich abgesehen hat; ich fürchte jedoch, dafs er, wenn er noch lebte und mit gleicher Strenge urtheilen wollte, auch heute noch seinen Ausspruch zu wiederholen haben würde, denn es sind bis jetzt noch keine besseren Mittel, die Schwingungszahlen von tönenden Luftmassen aus ihren Dimensionen zu bestimmen, bekannt, als damals schon von Wertheim und mir angegeben worden waren. Ich gebe mich der Hoffnung hin, dafs der gegenwärtige Beitrag zur nähern Kenntnifs der tönenden Schwingungen von Luftmassen eine gröfsere Berücksichtigung finden werde.

Gleich bei den ersten Versuchen, die ich mit an dem einen Ende geschlossenen cylindrischen Röhren anstellte, überraschte mich die grofse Genauigkeit, mit welcher die nach der Formel

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{1}{L(L+\gamma S)}}$$

1) A. a. O. S. 1.

Digitized by Google

aus der Länge und Weite der Röhren berechneten Werthe mit den Schwingungszahlen der durch das Anblasen der Röhren erhaltenen Töne übereinstimmten. Statt mich auf meine eigenen Versuche zu beziehen, halte ich es jedoch für zweckmäfsiger, meine Formel auf die sorgfältigen Versuche Wertheim's anzuwenden, welcher in der schon angeführten Abhandlung ein sehr umfangreiches und für jeden sich mit Akustik beschäftigenden Physiker werthvolles Material niedergelegt hat. Der Fleifs und die Ausdauer, womit der verdiente und rühmlichst bekannte Physiker die in den verschiedenen Tabellen aufgehäuften Versuche durchgeführt hat, sind wirklich bewundernswerth und verdienen ein dankbares Andenken an den der Wissenschaft früh verloren gegangenen Forscher.

Die hier in Betracht kommenden Versuche sind von Wertheim in der Tabelle No. I [1]) zusammengestellt und bilden drei Abtheilungen, von welchen die erste 22 Versuche mit gedeckten cylindrischen Röhren, die zweite 17 Versuche mit gedeckten rechteckigen Röhren und die dritte 20 Versuche mit an beiden Seiten offenen cylindrischen Röhren enthält. Die Dimensionen der Röhren sind sehr genau bestimmt, und auch die Temperatur, bei welcher die einzelnen Versuche angestellt worden sind, ist sorgfältig angegeben, so dafs die Data, welche zur Berechnung der Schwingungszahlen nach meiner Formel gebraucht werden, vollständig und genau vorhanden sind. Die Schwingungszahlen der beobachteten Töne hat Wertheim bis auf Zehntel-Schwingungen genau angegeben. Er zählt aber, wie es die französischen Physiker gewohnt sind, und wie ich es früher auch gethan habe, die halben Schwingungen der Töne, so dafs seine Zahlen doppelt so grofs sind als die von den deutschen Physikern denselben Tönen jetzt beigelegten Zahlen. Ich habe daher die von Wertheim angegebenen Schwingungszahlen bis auf die in den Versuchen No. 10 bis 14 und No. 49 der Tabelle durch zwei dividirt, um sie mit unserer jetztigen Auffassungsweise in Einklang zu brin-

1) Krönig's Journal für Physik des Auslandes. Bd. 2, S. 496 u. 497.

Digitized by Google

gen und mit den nach der Formel berechneten Schwingungszahlen bequemer vergleichbar zu machen, da die Formel auf die Zählung nach ganzen Schwingungen eingerichtet ist. In den Versuchen No. 10 bis 14 und No. 49 mufs sich Wertheim bei der mit Hülfe des Monochords ausgeführten Bestimmung in der Beurtheilung des Tons oder in Folge irgend eines Schreibfehlers um eine Octave geirrt haben, denn die hier in der Tabelle vorhandenen Zahlen entsprechen Tönen, welche nur mit Röhren von doppelt so grofser Länge hätten erhalten werden können. Ich habe daher bei diesen Versuchen die von Wertheim angegebenen Zahlen ungeändert in die Tabellen aufgenommen. Die Einrichtung der folgenden Tabelle I, welche die 22 Versuche der ersten Abtheilung der Wertheim'schen Tabelle enthält, ist aus den Ueberschriften der einzelnen Columnen verständlich. Ich bemerke nur, dafs ich die Schallgeschwindigkeit nach Wertheim's Angabe benutzt habe, und dafs es mir nützlich schien, in der letzten Columne die musikalischen Töne zu bezeichnen, welche den Schwingungszahlen am nächsten kommen.

Digitized by Google

Tabelle I.

Cylindrische Röhren, an einem Ende verschlossen, an dem andern ganz offen.

No.	Material der Röhre	Temperatur t	Schallgeschwindigkeit a	Länge der Röhre L	Durchmesser der Röhre D	Schwingungszahl des Tons		Bezeichnung des nächsten musikalischen Tons
						v. Wertheim bestimmt	von mir berechnet	
			mm	mm	mm			
1	Guttapercha	8,0°	337090	785,0	80,0	103,4	102,9	gis^{-1}
2	»	12,0	339480	500,0	»	158,0	158,8	e^{0}_{-}
3	»	15,0	341260	355,0	»	219,2	219,4	a^{0}_{+}
4	»	8,0	337090	280,0	»	272,4	268,8	cis^{1}
5	»	16,0	341850	157,0	»	460,4	451,8	b^{1}_{+} u. b^{1}_{-}
6	»	15,0	341260	1000,0	60,0	83,3	83,1	f^{-1}_{-}
7	»	16,0	341850	640,0	»	128,0	128,3	c^{0}
8	»	»	»	340,0	»	237,0	233,7	h^{0}_{-}
9	»	15,0	341260	1000,0	48,0	84,0	83,6	f^{-1}_{-}
10	»	17,5	342740	350,0	»	234,4	231,2	b^{0}_{+}
11	»	»	»	»	25,0	238,3	237,4	h^{0}_{-}
12	»	»	»	»	20,0	239,7	238,8	h^{0}_{-}
13	»	»	»	»	11,0	241,5	241,5	h^{0}
14	»	»	»	»	5,0	243,8	243,3	h^{0}_{+}
15	Poröses Gefäfs	11,0	338980	206,0	68,0	372,1	361,8	fis^{1}_{+} u. fis^{1}
16	»	»	»	116,0	46,5	640,0	627,6	e^{2} u. e^{2}_{-}
17	Glas	»	»	208,0	43,5	376,5	374,2	g^{1}_{-}
18	Weifsblech	25,0	347150	487,0	200,0	154,2	152,6	dis^{0}
19	»	»	»	243,5	»	274,1	271,1	cis^{1}
20	»	»	»	121,7	»	416,9	455,0	a^{1}_{-} u. b^{1}
21	Messing	11,0	338980	305,0	25,0	270,1	268,3	cis^{1}
22	»	»	»	500,0	20,0	166,6	166,6	f^{0}

Digitized by Google

Die zweite Abtheilung der Wertheim'schen Versuche No. 23 bis 39 der Tabelle I stelle ich in einer besonderen Tabelle II zusammen. Dieselbe enthält in der 5., 6. und 7. Columne die drei Dimensionen der rechteckigen Röhren oder Kasten. Unter der Länge L versteht Wertheim diejenige Dimension oder Kante, welche auf der Ebene der Oeffnung senkrecht steht, auch wenn sie die kleinste von den drei Dimensionen der rechteckigen Pfeife ist. Die beiden andern Dimensionen, die Breite B und Höhe H bilden zugleich die Seiten des rectangulären Querschnitts der Röhren, so dafs der Querschnitt $S = BH$ und die Formel, nach welcher die Schwingungszahlen berechnet werden, die folgende ist:

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{1}{L(L+\sqrt{BH})}}.$$

Digitized by Google

Tabelle II.

Rechteckige Röhren an einem Ende verschlossen, am andern ganz offen.

No.	Material der Röhre	Temperatur t	Schallgeschwindigkeit a	Länge der Röhre L	Breite der Röhre B	Höhe der Röhre H	Schwingungszahl des Tons: v. Wertheim bestimmt	Schwingungszahl des Tons: von mir berechnet	Bezeichnung des nächsten musikalischen Tons
			mm						
1	Blei	20,0°	344210	250,0	250,0	250,0	237,0	237,8	h^0_-
2	»	»	»	200,0	»	»	272,9	286,8	cis^1 u. d^1
3	»	»	»	150,0	»	»	324,0	251,3	e^1 u. f^1_+
4	»	»	»	100,0	»	»	412,9	460,0	gis^1_+ u. ais^1_+
5	verbleites Eisenblech	12,5	339770	400,0	300,0	200,0	171,8	167,2	f^0 u. f^0_-
6	»	»	»	300,0	400,0	»	200,0	203,1	gis^0
7	»	15,0	341260	200,0	300,0	400,0	246,1	258,1	h^0_+ u. c^1
8	Weifsblech	17,5	342740	185,5	185,5	185,5	332,4	326,6	e^1_+
9	»	12,0	339480	250,0	500,0	115,0	235,4	242,5	h^0_- u. h^0
10	»	20,0	344210	297,0	400,0	400,0	177,3	189,1	fis^0_- u. g^0_-
11	»	»	»	197,0	»	»	223,8	250,9	b^0_- u. c^1_-
12	»	15,0	341260	200,0	»	250,0	242,4	265,5	h^0 u. cis^1_-
13	Holz	»	»	350,5	200,0	200,0	191,0	194,4	g^0 u. g^0_+
14	»	»	»	»	100,0	»	202,2	205,7	gis^0
15	»	»	»	»	50,0	»	209,9	215,0	a^0_- u. a^0
16	»	»	»	»	25,0	»	210,9	222,3	a^0_- u. b^0_-
17	»	»	»	»	10	»	212,5	229,5	a^0_- u. b^0

Digitized by Google

Die Vergleichung der beobachteten und der berechneten Schwingungszahlen in beiden Tabellen mufs zu der Ueberzeugung führen, dafs die Formel X das Schwingungsgesetz der Luft in gedeckten Röhren mit grofser Genauigkeit ausdrückt; denn die Uebereinstimmung ist in den meisten Fällen eine vollständige und auch die bedeutendsten Abweichungen in den Versuchen No. 20 der Tabelle I und No. 4, 11 und 12 der Tabelle II wird man als die Gränzen der hier möglichen Beobachtungsfehler nicht erheblich überschreitend anerkennen müssen, wenn man bedenkt, dafs die hier angewendeten Apparate ganz abnorme Dimensionen haben und wegen der geringen Länge im Vergleich zu der grofsen Weite eher Näpfe als Röhren zu nennen sind. Wertheim macht darüber keine Mittheilungen, wie er diese weiten und kurzen Röhren und Kasten durch Anblasen noch hat zu Ansprechen bringen können; aber Jedem, der sich mit solchen Versuchen beschäftigt hat, ist bekannt, wie schwer diese Aufgabe zu lösen ist, und wie leicht bei der Veränderlichkeit des Tons in Folge verschiedenen Anblasens eine abweichende Bestimmung des Tons und seiner Schwingungszahl möglich ist.

6. *Ueber die Schwingungszahlen der Töne von offenen Pfeifen.* Die von Wertheim mit offenen Röhren angestellten Versuche sind in der Tabelle III benutzt, welche eben so wie die beiden vorhergehenden eingerichtet ist.

Digitized by Google

Tabelle III.

Cylindrische an beiden Enden offene Röhren.

No.	Material der Röhre	Temperatur t	Schallgeschwindigkeit a	Länge der Röhre L	Durchmesser der Röhre D	Schwingungszahl des Tons: v. Wertheim bestimmt	Schwingungszahl des Tons: von mir berechnet	Bezeichnung des nächsten musikalischen Tons
			mm	mm	mm			
1	Guttapercha	8,0°	337090	785,0	80,0	202,0	197,6	gis^0 u. gis^0_-
2	»	12,0	339480	500,0	»	306,9	299,6	dis^1_+ u. dis^1_-
3	»	15,0	341260	355,0	»	418,3	406,3	gis^1_+ u. gis^1
4	»	8,0	337090	280,0	»	512,0	490,4	c^2 u. h^1_+
5	»	16,0	341850	157,0	»	836,6	789,2	gis^2_+ u. g^2_+
6	»	15,0	341260	1000,0	60,0	164,3	162,2	e^0_+
7	»	16,0	341850	640,0	»	251,0	247,3	h^0_+
8	»	»	»	340,0	»	450,7	438,8	b^1_- u. a^1_+
9	»	15,0	341260	1000,0	48,0	165,6	163,8	e^0_+
10	»	17,5	342740	350,0	»	452,3	439,1	b^1_- u. a^1_+
11	»	15,0	341260	1000,0	25,0	167,5	167,0	f^0_-
12	»	»	»	»	20,0	168,2	167,7	f^0_-
13	»	»	»	»	11,0	169,1	169,0	f^0
14	»	»	»	»	5,0	170,0	169,3	f^0
15	Glas	11,0	338980	906,0	30,0	182,5	181,8	fis^0
16	»	»	»	307,0	21,0	526,7	521,2	c^2_+
17	Messing	»	»	541,5	20,0	306,2	303,2	dis^1
18	»	»	»	392,0	»	419,6	413,1	gis^1_+
19	»	»	»	676,0	38,0	240,6	239,1	h^0
20	»	»	»	343,0	»	458,8	451,8	b^1_+ u. b^1_-

Digitized by Google

In der oben erwähnten Abhandlung: »Ueber die Schwingungsbewegung der Luft« von Zamminer[1]) sind Beobachtungen über die Länge der halben Wellen und Viertelwellen enthalten, welche dem Ton von neun cylindrischen offen und gedeckt angeblasenen Röhren zukommt. Da sich die Schwingungszahl des Tons aus der Wellenlänge leicht berechnen läfst und die Länge und Weite der Röhren genau angegeben sind, so habe ich diese grofses Vertrauen verdienenden Versuche ebenfalls berechnet und stelle dieselben in der folgenden Tabelle zusammen. Dieselbe enthält 17 Versuche, von welchen 9 mit den an beiden Enden offenen Röhren, die übrigen mit den an einem Ende geschlossenen Röhren angestellt sind. Ich bemerke noch, dafs ich bei der Berechnung der Schwingungszahlen aus der gegebenen Länge der Schallwelle und aus den Dimensionen der Apparate eine mittlere Temperatur von 17,5° C. und die Geschwindigkeit des Schalles $a = 342{,}74$ Meter angenommen habe.

1) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 188 u. 189.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Zamminer's Versuche mit cylindrischen Röhren.

No.	Länge der Röhre L	Durchmesser der Röhre D	Die Röhren sind an beiden Enden offen: Halbwelle $\frac{\lambda}{2}$	Schwingungszahl des Tons: aus $\frac{\lambda}{2}$ berechnet	aus L und D berechnet	Nächster Ton	Die Röhren sind an einem Ende geschlossen: Viertelwelle $\frac{\lambda}{4}$	Schwingungszahl des Tons: aus $\frac{\lambda}{4}$ berechnet	aus L und D berechnet	Nächster Ton
	mm	mm	mm				mm			
1	501	25	522,2	328,2	327,9	e^{0}_{+}	517,3	165,6	167,4	e^{0}_{+}
2	200	10	207,6	825,5	821,2	gis^{2}_{+}	205,5	417,0	419,2	gis^{1}_{+}
3	300	19,4	314,1	545,6	541,1	cis^{2}_{+} u. cis^{2}	310,1	276,3	277,8	cis^{1}_{+}
4	374	24,6	389,3	440,2	433,6	a^{1}_{+}	—	—	—	
5	200	19,7	211,1	811,8	790,6	gis^{2} u. gis^{2}	208,8	410,4	410,9	gis^{1}_{+}
6	300	38,8	324,3	528,4	515,2	c^{2}_{+}	310,8	275,7	270,5	cis^{1}_{+} u. cis^{1}
7	200	39,0	220,8	776,1	738,7	g^{2}_{+} u. fis^{2}_{+}	210,5	407,1	395,6	gis^{1} u. gis^{1}_{-}
8	300	58,8	333,0	514,6	492,1	c^{2} u. h^{1}_{+}	316,7	270,6	263,6	cis^{1} u. cis^{1}_{-}
9	200	58,6	228,9	748,7	695,1	fis^{2}_{+} u. f^{2}_{+}	211,0	406,1	381,7	gis^{1} u. g^{1}

Digitized by Google

Ich glaube die erfreuliche Uebereinstimmung der zu vergleichenden Zahlen in beiden Tabellen III und IV nicht noch besonders hervorheben zu müssen, und bemerke nur, dafs es nicht auffallen kann, dafs die den beobachteten Tönen entsprechenden Schwingungszahlen fast durchweg etwas gröfser sind als die durch Rechnung nach der Formel gefundenen, weil die an beiden Enden offenen cylindrischen Röhren viel schwieriger anzublasen sind als die an einem Ende geschlossenen, namentlich wenn ihre Weite beträchtlich ist, und weil bei dem schwierigen Anblasen der Ton leicht etwas in die Höhe getrieben wird. Man kann zwar die Tonhöhe einer Röhre auch nach dem Geräusche bestimmen, welches man hört, wenn man mit dem Munde leicht über ihre Oeffnung hinweg oder in sie hineinbläst, aber dieser unvollkommene Ton, der *Hauchton*, wie ihn der verstorbene Graf Schaffgotsch genannt hat, stimmt in der Tonhöhe mit dem vollkommenen, klangvollen Ton der Röhre nicht genau überein, denn er ist nach meinen Erfahrungen immer etwas höher. Auch die Resonanz ist kein sicheres Mittel, die Tonhöhe einer Röhre genau zu bestimmen, weil die kräftig schwingenden Stimmgabeln die Luft auch in solchen Röhren zum Mittönen bringen, die in der Stimmung erheblich abweichen. Hat man freilich sehr viele Stimmgabeln, so kann man diejenige aussuchen, welche mit der Röhre am besten übereinstimmt, indem sie die Resonanz schon aus der gröfsten Entfernung erzeugt. Auf diesem Wege würde man die Schwingungszahlen weiter Röhren allerdings mit gröfserer Zuverlässigkeit bestimmen können als durch das Anblasen, bei welchem die Subjectivität des Experimentators immer mitwirkt, besonders wenn er mit dem Munde bläst.

Um die in den beiden Formeln, deren genaue Uebereinstimmung mit der Erfahrung ich für hinreichend bewiesen betrachte, enthaltenen Gesetze bequem aussprechen zu können, nenne ich die Quadratwurzel aus dem Querschnitt der Röhre die Querdimension der Pfeife. Diese Schwingungsgesetze lauten:

Digitized by Google

1) Bei den gedeckten cylindrischen oder prismatischen Pfeifen verhalten sich die Schwingungszahlen ihrer Töne umgekehrt wie die mittleren Proportionalen zwischen der Länge und der um die Querdimension vergrößerten Länge der Pfeife.

2) Bei den offenen Pfeifen stehen die Schwingungszahlen im umgekehrten Verhältnisse zu der mittleren Proportionale zwischen der Länge und der um die doppelte Querdimension vergrößerten Länge der Pfeife.

Nur wenn die Pfeifen so eng sind, daſs $\sqrt{S}$ gegen L verschwindet und die Formeln X und XI sich in

$$n = \frac{a}{4L} \text{ und } n = \frac{a}{2L}$$

verwandeln, hat die alte Regel, daſs die Schwingungszahlen sowohl gedeckter als offener Pfeifen sich umgekehrt wie die Länge der Pfeifen verhalten, ihre volle Richtigkeit. In diesem Falle ist es auch richtig, daſs eine Pfeife, wenn sie gedeckt wird, einen um eine Octave tiefern Ton giebt. Hat die Pfeife aber eine erhebliche Weite, so wird der Ton durch das Decken nicht ganz um eine Octave tiefer, denn wie sich aus den Formeln X und XI ergiebt, verhalten sich die Schwingungszahlen des Tons einer gedeckten und einer offenen Pfeife von gleicher Länge und Weite nicht wie 1 : 2 sondern wie

$$1 : 2\sqrt{\frac{L+\sqrt{S}}{L+2\sqrt{S}}}.$$

Ich bemerke noch, daſs $\frac{\lambda}{2} = \sqrt{L(L+2\sqrt{S})}$ die Länge der halben Schallwelle des Tons ist, welchen eine an beiden Seiten offene Röhre von der Länge L und dem Querschnitt S angiebt, ebenso wie $\frac{\lambda}{4} = \sqrt{L(L+\sqrt{S})}$ für eine gedeckte Röhre die Länge der Viertelwelle des Tons ist.

7. *Ueber kubische Pfeifen.* Man pflegt die von festen Wänden begränzten hohlen Räume, bei denen keine einzelne Dimension vorherrscht, im Allgemeinen kubische Pfeifen zu nennen, sofern die darin enthaltene Luft durch An-

Digitized by Google

blasen einer verhältnifsmäfsig kleinen Oeffnung in Schwingung versetzt und dadurch ein Ton erzeugt wird. Die Gestalt dieser Pfeifen kann sehr verschieden seyn, indem aufser hohlen Würfeln auch Cylinder, deren Axe dem Durchmesser der Grundflächen ziemlich gleich ist, entsprechend gestaltete Prismata, regelmäfsige Polyeder und Kugeln hierher zu rechnen seyn würden. Die Geschwindigkeit, mit welcher der in diesen Räumen enthaltene Luftkörper nach der Oeffnung hin oscillirt, ist viel kleiner als in cylindrischen oder prismatischen Pfeifen von ähnlicher Ausdehnung und hängt hauptsächlich von dem Volumen des schwingenden Luftkörpers und dem Flächeninhalt der Oeffnung ab, während die Gestalt derselben nur einen secundären Einfluſs hat. Die aus der allgemeinen Formel VII abgeleitete Formel

$$n = \frac{a}{4\sqrt{c}} \cdot \frac{\sqrt[4]{S}}{\sqrt{V}}$$

drückt die Abhängigkeit der Schwingungszahl des Tons der kubischen Pfeifen von dem Volumen des hohlen Raums der Pfeife V und dem Inhalt der Aufschnittsöffnung S abgesehen von der Gestalt der Pfeife und der Oeffnung aus, und dennoch stimmen die nach der Formel berechneten Zahlen hinreichend mit den Schwingungszahlen der Töne überein, welche man durch das Anblasen verschieden gestalteter Pfeifen erhält, wenn nur das kubische Gleichgewicht zwischen den Dimensionen gewahrt und die Oeffnung klein ist.

Wenn es darauf ankäme, die Schwingungszahlen für die verschiedenen Formen der kubischen Pfeifen mit gröfserer Genauigkeit zu berechnen, so würde man den Werth der Constante c für die verschiedenen Pfeifenkörper und Aufschnittsöffnungen besonders bestimmen müssen. Da jedoch die genaue Berücksichtigung der einzelnen Formen zu weit führen würde, so habe ich den Werth der Constanten c ein für alle Mal bestimmt und bei der Berechnung der Schwingungszahlen für kubische Pfeifen von jeder Gestalt angewendet.

Dieser Werth der Constanten $c = 2{,}3247$ ist auch bei der Berechnung der in der folgenden Tabelle zusammenge-

Digitized by Google

stellten Versuche Wertheim's angewendet worden. Die Versuche No. 1 bis 9 sind aus Wertheim's Tabelle No. X, No. 10 und 11 aus Tabelle IV und die übrigen aus der Tabelle No. III entnommen. Ich bemerke noch, dafs Wertheim die bei den Versuchen 10 bis 18 gebrauchten Apparate nicht als kubische Pfeifen, sondern als gedeckte Röhren mit verengter Oeffnung angesehen und angewendet hat. Die Apparate sind auch in der That unvollkommene kubische Pfeifen, aber doch noch zur Anwendung der Formel geeignet. Am meisten weicht der in den Versuchen 15 bis 18 angewendete Holzkasten von der kubischen Gestalt ab, da seine Breite $B = 400^{mm}$ die beiden andern Dimensionen $L = 200^{mm}$ und $H = 250^{mm}$ bedeutend überwiegt. Es kann daher auch nicht auffallen, dafs bei diesen Versuchen die berechneten Schwingungszahlen von den beobachteten am bedeutendsten abweichen.

Digitized by Google

Tabelle V.

Kubische Pfeifen.

No.	Temperatur t	Schallgeschwindigkeit	Gestalt und Material der Pfeife	Durchmesser, Axe oder Länge D oder L	Durchmesser der Grundfläche oder Breite B	Höhe H	Volumen der Pfeife V	Gestalt der Oeffnung	Diameter oder Breite derselben d oder b	Höhe derselb. h	Schwingungszahl des Tons: von Wertheim beobachtet	Schwingungszahl des Tons: von mir berechnet	Bezeichnung des Tons
				mm	mm	mm	cc		mm	mm			
1	24°	346550	Glaskugel	231,9	—	—	6528	Kreis	20	—	92,1	93,6	g_{-}^{-1}
2	»	»	»	»	—	—	»	»	30	—	104,0	114,7	gis_{+}^{-1} u. b^{-1}
3	»	»	»	»	—	—	»	»	40	—	119,6	132,4	h^{-1} u. c_{+}^{0}
4	18	343030	»	157,1	—	—	2030	»	10	—	117,4	117,5	b_{+}^{-1}
5	»	»	»	»	—	—	»	»	15	—	143,0	143,9	d^{0}
6	»	»	»	»	—	—	»	»	20	—	159,5	166,2	e^{0} u. e_{-}^{0}
7	20	344210	»	110,9	—	—	715	»	6	—	164,1	153,9	e_{+}^{0} u. dis_{+}^{0}
8	»	»	»	»	—	—	»	»	10	—	192,2	198,7	g^{0} u. gis_{-}^{0}
9	»	»	»	»	—	—	»	»	15	—	219,9	243,3	a_{+}^{0} u. h^{0}
10	25	347140	Cylinder von Weifsblech	194,8	200	—	6120	»	50	—	155,1	153,2	dis_{+}^{0}
11	24	346550	Desgl. von Guttapercha	100	80	—	502,6	»	20	—	344,1	337,4	f_{+}^{1} u. f_{-}^{1}
12	8	337090	Rechteckiger Holzkasten	350	200	200	14000	Quadrat	20	20	68,8	66,1	cis_{+}^{-1} u. cis_{-}^{-1}
13	»	»	»	»	»	»	»	Rechteck	70	30	99,2	100,0	gis_{-}^{-1}
14	»	»	»	»	»	»	»	»	40	20	77,5	78,6	dis_{+}^{1}
15	20	344210	»	200	400	250	20000	»	50	30	64,0	78,5	c^{-1} u. dis_{+}^{-1}
16	»	»	»	»	»	»	»	»	80	50	82,6	100,4	f^{-1} u. gis^{-1}
17	»	»	»	»	»	»	»	Quadrat	50	50	74,4	89,2	dis_{-}^{-1} u. fis_{-}^{-1}
18	»	»	»	»	»	»	»	»	100	100	112,2	126,2	b_{-}^{-1} u. c_{+}^{0}

Digitized by Google

8. *Flaschenförmige Pfeifen.* Die in Flaschen enthaltenen Luftmassen lassen sich, wenn man mit dem Munde oder mit einer geeigneten breiten Röhre einen Luftstrom über die Oeffnung des Halses treibt, leicht in tönende Schwingungen versetzen. Setzt man in den Hals der Flasche eine Röhre luftdicht ein, um die Gestalt der Pfeife abzuändern, so ist das Anblasen schwieriger und bei bedeutender Verlängerung des Halses gelingt es überhaupt nicht mehr, durch Anblasen den ganzen Luftkörper ohne Theilung in Schwingung zu versetzen. Es entstehen alsdann nur Flageolettöne. Die Anwendung eines geeigneten Flämmchens von Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffgas gewährt aber auch dann noch ein Hülfsmittel, solche Luftmassen von Innen heraus in stehende Schwingungen zu versetzen und ihren tiefsten Ton zu erhalten. Auf diese Weise kann man mit solchen Apparaten, die aus einer Röhre und einer Flasche zusammengesetzt sind, nach Art der chemischen Harmonika die tiefsten Töne erzeugen. Ich kann hier nicht darauf eingehen, die dazu erforderliche Einrichtung der Gasflamme zu beschreiben, und bemerke blofs, dafs dieselbe auf den von mir in der Abhandlung: »Ueber die chemische Harmonika« [1]) gemachten Angaben beruht. Die Möglichkeit, solche eingeschlossene Luftmassen durch Gasflammen unter Umständen zum Tönen zu bringen, wo von einem erheblichen Luftzuge nicht die Rede seyn kann, betrachte ich als einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von mir über die Tonerregung bei der chemischen Harmonika ausgesprochenen Ansicht. Ich werde hoffentlich bald Zeit und Gelegenheit finden, auf diese interessante Erscheinung zurückzukommen und einen Nachtrag zu meiner frühern Arbeit zu liefern.

Die Höhe des Tons der flaschenförmigen Pfeifen entspricht den Schwingungszahlen, welche man nach der Formel VII aus dem Volumen der bauchförmigen Erweiterung und der Länge und dem Querschnitt der angesetzten Röhre oder des Halses der Flasche berechnen kann. Da ich hier die Versuche eines andern Physikers nicht benutzen kann,

1) Pogg. Ann. Bd. 109, S. 1 und 426.

Digitized by Google

um die Richtigkeit der Formel nachzuweisen, so habe ich die Versuche der Tabelle VII in meiner Arbeit: »Ueber die Schallschwingungen der Luft in erhitzten Glasröhren und in Pfeifen von ungleicher Weite« [1]), welche die Anwendbarkeit der Formel I darthun sollten, noch einmal nach der Formel VII berechnet und in der folgenden Tabelle VI zusammengestellt. Dieselbe enthält aufser diesen alten Versuchen No. 1 bis 10 noch fünf neue Versuche, welche mit Apparaten von sehr verschiedenen Dimensionen ausgeführt sind, so dafs ich den Vorwurf, die Formel bestätige sich nur innerhalb enger Gränzen, nicht glaube fürchten zu dürfen.

Ueber die bei den einzelnen Versuchen gebrauchten Apparate wiederhole ich die in der frühern Abhandlung gemachten Angaben: Der Versuch No. 1 ist mit einer gläsernen Kugelröhre angestellt, welche sich unter den durch Erhitzung der Kugel tönenden Apparaten befand und nach der bedeutenden Verkürzung der Röhre leicht anblasen liefs. Im Versuche No. 2 ist ein Tausendgran-Fläschchen, in No. 3 ein kleines Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, in No. 4 ein gewöhnliches Medicinfläschchen, ungefähr 80^{mm} hoch und 43^{mm} weit, angeblasen worden. Bei dem Versuche No. 5 war ein ziemlich cylindrisches Glasfläschchen angewendet worden, in dessen weiten Hals ich ein Glasrohr mit einem Propfen eingepafst hatte. Der bei No. 6 gebrauchte Apparat war eine cylindrische Glasflasche, ungefähr doppelt so hoch als weit, in deren Hals ein Papprohr eingesetzt war. Im Versuche No. 7 wendete ich eine grofse achtkantige Flasche an, deren Hals ich bis auf ein ungefähr $1\frac{1}{2}''$ langes Stück abschnitt und dafür ein Papprohr aufkittete. No. 8 ist ein mit einem kleinen Glaskolben angestellter Versuch. In No. 9 ist die in No. 6 angewendete Flasche ohne eingesetztes Rohr angeblasen. Der Versuch No. 10, welcher mit einem aus starker Pappe gefertigten Cylinder 137^{mm} hoch und 36^{mm} weit, und durch ein eingeleimtes etwas engeres Papprohr halsähnlich gestaltet, angestellt worden

1) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 32.

Digitized by Google

war, ist für die Anwendung der Formel der ungünstigste, weil der erweiterte Theil dieser Pfeife von der Bedingung des kubischen Gleichgewichts der Dimensionen zu sehr abweicht, indem die Axe des Cylinders beinahe viermal so grofs ist als der Durchmesser der Grundfläche. Defshalb ist auch die Abweichung der berechneten Schwingungszahl von der Schwingungszahl des beobachteten Tons, welche einer kleinen Terz entspricht, bei diesem Versuche am gröfsten. Bei der Berechnung dieser Versuche nach der alten Formel blieb der Einfluſs der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Schalles unberücksichtigt, weshalb bei der Ausführung der Versuche die Temperatur nicht notirt worden ist. Bei der Berechnung der Schwingungszahlen nach der neuen Formel habe ich eine mittlere Temperatur von 15° C. angenommen. Bei den neuen Versuchen No. 11 bis 15 ist die Temperatur beobachtet worden. Ueber die Beschaffenheit der bei denselben angewendeten Apparate dürften folgende näheren Angaben von Interesse seyn. Der Apparat in No. 11 besteht aus einer starken Glaskugel von nicht ganz 13^{cm} Durchmesser, von Aufsen gemessen, auf deren konischen Hals ein Papprohr von der angegebenen Länge und Weite aufgesetzt worden war. No. 12 ist eine grofse Flasche von starkem Glase, ungefähr 30^{cm} hoch und 21^{cm} weit, der ziemlich cylindrisch gestaltete Hals bildet die Röhre. No. 13 ist eine Kugel von starkem Glase, in deren weiten Hals eine Glasröhre mit einem Kork eingesetzt war. Die Hohlräume dieser Apparate wurden mit Wasser unter Anwendung von Mafsflaschen und graduirten Röhren genau ausgemessen No. 14 und 15 sind kleine Glaskügelchen von nicht viel über 1^{cm} Durchmesser. Ihr inneres Volumen wurde aus dem Gewichte des sie füllenden Quecksilbers berechnet.

Die Apparate sprachen beim Anblasen, je nachdem die Röhren kürzer oder länger waren, mehr oder weniger leicht aber doch immer noch so gut an, dafs der Ton sicher aufgefafst und bestimmt werden konnte, und es fand blofs die

Digitized by Google

nicht zu vermeidende kleine Unsicherkeit statt, welche bekanntlich dadurch entsteht, dafs der Ton in Folge verschiedenen Anblasens sich etwas ändert.

Für die Constante habe ich wie oben den Werth $c = 2{,}3247$ angewendet.

Tabelle VI.

Flaschenförmige Pfeifen.

No.	Temperatur t	Schallgeschwindigkeit a	Gestalt der kubischen Erweiterung	Volumen derselben V	Länge der Röhre L	Weite der Röhre D	Der beobachtete Ton	Schwingungszahl desselben	Berechnete Schwingungszahl	Abweichung
		mm		ccm	mm	mm				
1	15°	341260	Kugel	17,1	60	5,5	h^0	241,6	246,9	+1,022
2	„	„	Cylinder	60,9	19	12,5	a^1	430,5	454,5	+1,055
3	„	„	„	10,7	15	10,0	h^2	966,5	959,0	−1,007
4	„	„	„	97,7	13	9,0	d^1	287,3	311,2	+1,083
5	„	„	„	66,2	175	11,6	d^0	143,7	155,2	+1,080
6	„	„	„	117,8	183	18	f^0	170,9	170,4	−1,003
7	„	„	8-kantig Prisma	654,5	193	26,5	b^{-1}	114,0	106,7	−1,068
8	„	„	Kugel	76,3	118	20,5	c^1	256,0	285,6	+1,115
9	„	„	Cylinder	117,8	15	25,3	d^2	574,7	589,5	+1,025
10	„	„	„	132,4	44	27,0	fis^1	362,0	429,2	+1,185
11	17,5	342740	Kugel	923	205	25	f^{-1}	85,4	83,2	−1,026
12	20	344210	Cylinder	8920	30	36	dis^{-1}	76,1	76,6	+1,006
13	15	341260	Kugel	178	160	18,5	dis^0	152,2	155,8	+1,023
14	20	344210	„	1,09	11	2	gis^2	812,7	842,6	+1,036
15	„	„	„	0,80	2,2	2,2	h^3	1933,0	1926,2	−1,004

Digitized by Google

Um die Vergleichung der nach der Formel VII berechneten Schwingungszahlen mit den beobachteten Tönen bequemer zu machen, habe ich die zu vergleichenden Zahlen durch einander dividirt und die Quotienten, welche die Schwingungsverhältnisse oder Intervalle zwischen den beobachteten Tönen und den dem Resultate der Rechnung entsprechenden Tönen angeben, in der letzten Columne beigesetzt. Wenn man bedenkt, dafs das Schwingungsverhältnifs eines halben Tons oder der kleinen Secunde 1,059, das der grofsen Secunde 1,122 und das der kleinen Terz 1,189 ist, so wird man leicht übersehen, dafs die Abweichung bei den meisten Versuchen noch keinen halben Ton erreicht, und nur in No. 8 einen ganzen Ton und in No. 10 einer kleinen Terz nahe kommt. Die bessere Uebereinstimmung der fünf neuen Versuche No. 11 bis 15, abgesehen von der geeigneteren Gestalt der Apparate, rührt wohl auch davon her, dafs mir jetzt bessere Mittel zur genauen Bestimmung der Dimensionen der Apparate zur Disposition stehen, als bei meinen früheren Versuchen. Aber auch diese alten Versuche sind ausreichend, um die Ueberzeugung von der Richtigkeit der Formel zu geben.

9. *Offne Pfeifen von kubischer Erweiterung.* Die Formeln, deren Uebereinstimmung mit der Erfahrung nachgewiesen worden ist, sind jedenfalls die wichtigsten; die übrigen in ähnlicher Weise zu prüfen, würde zu weit führen und die Gränzen, die ich dieser Arbeit setzen mufs, weit überschreiten. Ich will daher nur noch einen Versuch mittheilen, den ich zur Prüfung der Formel XII angestellt habe.

Der Apparat besteht aus einer mit zwei Hälsen versehenen Glaskugel von 604 Kubik-Centimeter Inhalt. In jeden der beiden Hälse wurde eine offene Röhre luftdicht eingesetzt und dadurch eine an beiden Seiten offene Pfeife mit bauchförmiger Erweiterung hergestellt, welche bei vorsichtigem Anblasen einen schwachen aber noch sicher zu bestimmenden Ton gab, welcher dem grofsen *B* am nächsten kam. Die eine der eingesetzten cylindrischen Röhren war 79^{mm} lang und 14,2^{mm} weit, die andere 104^{mm} lang und 10,4^{mm}

Digitized by Google

weit. Die Temperatur während des Versuches war $t = 17{,}5^0$ C.

Die mit den Werthen $a = 342740$, $V = 604000$, $L = 79$, $D = 14{,}2$, $L^1 = 104$, $D^1 = 10{,}4$ und $c = 2{,}3247$ nach der Formel XII ausgeführte Rechnung lieferte für die Schwingungszahl des Apparats den Werth $n = 112{,}4$, welcher von der Schwingungszahl des grofsen B oder b^{-1}, nämlich 114,0, sehr wenig abweicht. Dafs der schwache Ton des Apparats richtig bestimmt worden war, ergab sich auch aus der starken Resonanz, welche entstand, wenn die lange enge Röhre eines durch Erhitzung tönenden und b^{-1} angebenden Apparats in das Innere der Kugel eingeführt wurde.

Nachdem die eine Röhre von der Kugel abgenommen worden war, liefs sich der Apparat an der Oeffnung des sehr kurzen Halses, welcher eine Röhre von 8^{mm} Länge und $17{,}4^{mm}$ Weite bildet, leicht anblasen und gab den Ton h^0 an. Ich glaubte zuerst, diese sehr kurze Röhre vernachlässigen zu dürfen, und berechnete die Schwingungszahl nach der Formel

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{(L + \sqrt{S})\sqrt{S^1} + S}{(Vc + SL)(L + \sqrt{S})}}, \qquad \text{XVI}$$

welche aus XII entsteht, wenn man $L^1 = 0$ setzt, und welche die Schwingungszahl des Tons einer flaschenförmigen Pfeife ausdrückt, deren bauchförmige Erweiterung mit einer Oeffnung von dem Lumen S^1 versehen ist. Bei der Rechnung ergab sich die Schwingungszahl $n = 289{,}7$, welche dem d^1 entspricht, also einem Tone, der um eine kleine Terz höher ist als der beobachtete Ton. Als ich jedoch die Rechnung mit voller Berücksichtigung des kurzen Halses nach der Formel XII ausführte, fand ich die Schwingungszahl $n = 230{,}8$, welche etwas zu klein ist, da der beobachtete Ton h^0 die Schwingungszahl 241,6 hat. So weit scheint also auch diese Formel von der Erfahrung bestätigt zu werden.

Die Formel XII läfst also auch die Annahme $V = 0$ in so fern zu, als n dadurch weder Null noch unendlich wird, und man gelangt dadurch zu interessanten Formeln, die sich in Beziehung auf die Gestaltung der Pfeifen deuten und

Digitized by Google

zur Berechnung der Schwingungszahlen innerhalb gewisser Gränzen benutzen lassen, aber leider nur eine beschränkte Gültigkeit haben, wie ich mich durch die Berechnung einer Menge von Versuchen nach diesen Formeln überzeugt habe.

Setzt man in der Formel XVI $V = 0$ und schreibt s statt S^1, so ergiebt sich die Formel

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{(L+\sqrt{S})\sqrt{s}+S}{(L+\sqrt{S})SL}},$$

welche die Schwingungszahl einer offenen cylindrischen Pfeife ausdrücken müfste, welche an dem einen Ende so verengt ist, dafs nur das Lumen s offen bleibt. Die Formel wird aber durch die Erfahrung nicht bestätigt, denn sie stimmt mit den Beobachtungen nur dann überein, wenn s sehr klein ist. Eine etwas geeignetere Formel für denselben Zweck findet man, wenn man die Erweiterung als ein Stück von der Röhre ansieht und diese Annahme in der Formel XVI dadurch ausdrückt, dafs man $V = S\sqrt{S}$ setzt. Man erhält dadurch

$$n = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{L\sqrt{s}+S}{(L+(c-1)\sqrt{S})SL}}$$

als Ausdruck für die Schwingungszahl des Tons einer cylindrischen Pfeife von der Länge L und dem Querschnitt S, welche an dem einen Ende mit einer engen Aufschnittsöffnung s versehen ist. Innerhalb gewisser Gränzen eignet sich diese Formel allerdings zur Berechnung der Schwingungszahlen gewöhnlicher Orgelpfeifen ziemlich gut; wird dagegen die Aufschnittsöffnung vergröfsert oder die Pfeife bedeutend verlängert, ohne dafs der Querschnitt geändert wird, so liefert die Formel Zahlen, welche bedeutend gröfser sind, als die Schwingungszahlen der beobachteten Töne. Die Formel ist also, wenn sie mit Vorsicht angewendet wird, nützlich, meine Hoffnung aber, auf dem angegebenen Wege zu genauen und allgemeinen Ausdrücken für die Schwingungszahlen der Töne von mit engen Aufschnittsöffnungen versehenen Pfeifen zu gelangen, ist durch sie nicht in Erfüllung gegangen.

Digitized by Google

III. *Ueber chromsaure Salze;* *von C. Freese.*

(Schluſs von S. 88).

Chromsaures Kupfer-Kali.

Die bisher erwähnten Methoden zur Darstellung von drittelchromsaurem Kupfer mit Hülfe von Kaliumchromat liefern ein Salz, das frei von K ist; hier ist allerdings mit kochenden Lösungen operirt, wenigstens das Salz nachträglich wiederholt mit Wasser ausgekocht. Anders verhält es sich bei Anwendung kalter Lösungen und nur kalten Waschwassers.

Tröpfelt man nämlich eine verdünnte Lösung von K^2CrO^4 in eine concentrirte von $CuSO^4$, so wird letztere grün, dann braun und darauf fällt ein gelblichbrauner Niederschlag. Dieser entsteht sofort, wenn man umgekehrt verfährt (in einem bedeutenden Ueberschuſs der Kupfervitriollösung löst er sich wieder mit grüner Farbe auf). Beim Aussüſsen des Niederschlags mit kaltem Wasser bleibt das Filtrat gelb gefärbt und zwar enthält es, selbst wenn die Chromlösung in bedeutendem Ueberschuſs angewandt worden war, neben Kaliumchromat auch Kupfer in Lösung, indem der Niederschlag in Wasser etwas löslich ist.

Seine quantitative Analyse, die so ausgeführt wurde wie vorhin angegeben, nur daſs schliefslich noch in dem Filtrat vom Cr das K als Sulfat bestimmt wurde, lieferte folgende Zahlen:

Angewandt: 0,7353.

CuS	= 0,262	= Cu 0,209204	= 28,45	Proc.
K^2SO^4	= 0,1856	= K 0,0832	= 11,32	»
CrO^3	= 0,245	= Cr 0,167835	= 22,83	»
$BaSO^4$	= 0,026	= S 0,00357	= 0,49	»

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 0,413 mit PbO erhitzt; der Gewichtsverlust = 0,021 entspricht 5,08 Proc. aq.

Digitized by Google

Das Atomverhältnifs ist hiernach

$Cu = \frac{28,45}{63,4} = 0,449$			3 Cu
$K = \frac{11,32}{39} = 0,290$			2 K
$Cr = \frac{22,83}{52,2} = 0,437$	$S = \frac{0,49}{32} = 0,015$	0,452	3 (Cr + S)
$aq = \frac{5,08}{18} = 0,282$			2 aq

Das Salz hat also, abgesehen davon, dafs etwas S das Cr vertritt, die Zusammensetzung $Cu^3 K^2 Cr^3 O^{13} + 2$ aq. Schon früher hat Knop (Pharm. Centralbl. 1849, S. 455) das hier vorliegende Salz, allerdings mit 3 Mol. aq (statt 2) durch Behandeln von frisch gefälltem $H^2 Cu O^2$ mit einer Lösung von $K^2 Cr^2 O^7$ erhalten. Knop nimmt darin neben $K^2 Cr O^4$ zweidrittel-chromsaures Kupfer an; allein der folgende Versuch nöthigt wohl zu einer anderen Annahme. Kocht man das Salz längere Zeit mit Wasser, so nimmt dieses $K^2 Cr^2 O^7$ auf, wovon man sich durch Abdampfen desselben zur Krystallisation leicht überzeugen kann. Bei wiederholtem Auskochen mit Wasser färbt sich dieses allmählig weniger und bleibt endlich ganz farblos; der Rückstand, nun ganz frei von K, ist das oben besprochene basische Salz $Cu^3 Cr O^6 + 2$ aq. Nach dieser Spaltung beim Kochen mit Wasser wäre die Constitution unseres Doppelsalzes wohl folgende:

$Cu^3 K^2 Cr^3 O^{13} + 2 aq = (Cu^3 Cr O^6 + 2 aq) + (K^2 Cr^2 O^7)$,

wenn man dasselbe überhaupt als eine Zusammenlagerung von Kaliumchromat mit Kupferchromat auffassen darf.

Chromsaures Zink.

Normales Zinkchromat.

Was oben von dem löslichen Kupferchromat gesagt worden, pafst wörtlich für das chromsaure Zink. Die von Kopp (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 98) beschriebenen Krystalle, welche das normale Zinkchromat seyn sollen, sind

Digitized by Google

nur Zinkvitriol, der durch anhängende Mutterlauge von Chromat gelb gefärbt ist. Nach meinen Erfahrungen ist dagegen das normale Zinkchromat ein nicht krystallisirendes zerfliefsliches Salz, dessen rothbraune Lösung sich beim Verdunsten in gelbes unlösliches basisches und saures nicht krystallisirendes Salz zersetzt.

Basisches Zinkchromat.

Der beim Zusammengiefsen kochender Lösungen von $ZnSO^4$ und K^2CrO^4 entstehende gelbe Niederschlag ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen und übereinstimmend als viertel-chromsaures Zink erkannt. Meine Untersuchungen hatten darum auch nur den Zweck, Beziehungen zwischen ihm und dem zuerst von Wöhler (Berzelius Lehrb. Bd. 3, S. 698) erhaltenen Doppelsalz von chromsaurem Zink-Kali zu suchen. Es ist vielleicht zweckmäfsig, die Wirkung der Lösungen von $ZnSO^4$ und K^2CrO^4 auf einander etwas eingehender zu besprechen.

Tropft man in eine kochende Lösung von K^2CrO^4 eine solche von $ZnSO^4$, so löst sich anfangs der entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder auf, indem sich die Flüssigkeit orangeroth färbt; bei weiterem Zusatz von $ZnSO^4$ bleibt er gallertartig und von hellgelber Farbe auch nach dem Umrühren. Ganz so verhält es sich, wenn man umgekehrt verfährt. Filtrirt man diese Niederschläge sofort heifs ab und wäscht sie ununterbrochen mit kochendem Wasser aus, bis dieses vollständig farblos abläuft und kein Zn mehr gelöst hält, so sind die Niederschläge frei von K. Sie erlangen während des Waschens ganz das Aussehen von Eidotter. Unterbricht man aber das Auswaschen mit kochendem Wasser auch nur kurze Zeit, bevor das Filtrat farblos geworden, so gelingt es nicht mehr, das K durch Waschen vollständig zu entfernen; es hat sich in diesem Falle das nachher zu besprechende Doppelsalz von chromsaurem Zink-Kali gebildet, das im Gegensatz zu dem von K freien Salz, welches in Wasser ganz unlöslich ist, sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Selbst nach tagelangem

Digitized by Google

Waschen ist in diesem Falle das ablaufende Wasser noch gefärbt, es enthält Zn und der Niederschlag K.

Von den ununterbrochen ausgewaschenen, also von K freien Niederschlägen ist nur der, welcher bei einem Ueberschufs an $K^2 Cr O^4$ (Salz *a*) erhalten wurde, frei von Sulfat; der bei einem solchen von $Zn SO^4$ (Salz *b*) gefallene dagegen enthält solches in beträchtlicher Menge, wie die folgenden Analysen zeigen. Diese selbst sind so ausgeführt, dafs die Lösungen in Salpetersäure mit $Na^2 CO^3$ anhaltend gekocht wurden und nach heifsem Filtriren und Auswaschen des Niederschlags aus dem Filtrat nach der Reduction durch H Cl das Cr mit NH^3 gefällt ist. Die Schwefelsäure in Salz *b* wurde durch eine besondere Probe in der durch H Cl reducirten heifsen Lösung mittelst $Ba Cl^2$ bestimmt.

Salz *a*. Angewandt: 0,389.

$Zn O = 0{,}262 = Zn\ 0{,}2105 = 54{,}12$ Proc.
$Cr O^3 = 0{,}0614 = Cr\ 0{,}04206 = 10{,}81$ »

Salz *b*. Angewandt: 0,316.

$Zn O = 0{,}2142 = Zn\ 0{,}171992 = 54{,}43$ Proc.
$Cr O^3 = 0{,}040 = Cr\ 0{,}0274 = 8{,}67$ »

Bei der Bestimmung von S in Salz *b* wurden aus 0,304 an $Ba SO^4$ erhalten $0{,}032 = S\ 0{,}004395 = 1{,}45$ Proc.

In dem Salz *a* habe ich den Wassergehalt durch Erhitzen mit Pb O auf 11,57 Proc. festgestellt.

Das Atomverhältnifs in Salz *a* ist

$$\left.\begin{aligned} Zn &= \frac{54{,}12}{65{,}2} = 0{,}830 \\ Cr &= \frac{10{,}81}{52{,}2} = 0{,}207 \end{aligned}\right\} = 4\,Zn : 1\,Cr;$$

im Salz *b* ist es

$$\left.\begin{aligned} Zn &= \frac{54{,}43}{65{,}2} = 0{,}835 \\ Cr &= \frac{8{,}67}{52{,}2} = 0{,}166 \\ S &= \frac{1{,}45}{32} = 0{,}045 \end{aligned}\right\} 0{,}211 \Bigg\} = 4\,Zn : 1\,(Cr + S)$$

Es ist nach diesen Versuchen die Zusammensetzung des ersten Salzes nicht, wie Malaguti u. Sarzeau (*Ann. de*

Digitized by Google

Chim. et de Phys. [3] *t.* 9, *p.* 441) angeben, Zn^4CrO^7+5 aq, sondern wie sie auch vor Kurzem Philippona u. Prüssen (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 149, S. 92) fanden, Zn^4CrO^7+3 aq, wie ein Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt:

4 Zn	= 260,8	= 54,45 Proc.,	gefunden	54,12 Proc.
Cr	= 52,2	= 10,90 »	»	10,81 »
7 O	= 112	= 23,38 »		
3 aq	= 54	= 11,27 »	»	11,57 »
	479	100.		

Auf etwa 270° erhitzt verliert das Salz seinen ganzen Wassergehalt, welchen es bei längerem Stehen an feuchter Luft sehr langsam wieder erlangt. Beim Glühen bleibt bekanntlich ein violetter Rückstand von Zn O und CrO^3.

Chromsaures Zink-Kali.

Der Tendenz des basischen Zinkchromats, sich mit Kalisalz zu einem Doppelsalz zu vereinigen und damit der Schwierigkeit, das Zinkchromat frei von K zu erhalten, ist schon im Vorigen Erwähnung gethan. Handelt es sich aber geradezu um die Darstellung eines solchen Doppelsalzes, so folgt auch schon aus dem Obigen, wie man zu verfahren hat. Man hat darnach in eine kalte Lösung von K^2CrO^4 eine solche von $ZnSO^4$ zu gieſsen, so daſs erstere in bedeutendem Ueberschuſs bleibt und den hellgelben krystallinischkörnigen Niederschlag längere Zeit unter der Flüssigkeit zu lassen. Bringt man dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser, so flieſst dasselbe fortwährend gelbroth gefärbt ab und enthält neben Kaliumchromat Zink in Lösung, indem der Niederschlag sich geradezu langsam in Wasser löst. Dieser behält übrigens sein Ansehen beim Stehen, Auswaschen und selbst beim Trocknen vollständig bei und muſs die Wöhler'sche Angabe (Berzelius Lehrb. Bd. 3, S. 698), er sey anfangs flockig und verwandle sich durch Stehen in ein krystallinisches pomeranzengelbes Pulver, wohl auf einem Irrthum beruhen.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung unseres Doppel-

Digitized by Google

salzes wurde dieses durch H Cl gelöst und reducirt, durch $Ba Cl^2$ zunächst die Schwefelsäure aus der heifsen Lösung gefällt und das überschüssige $Ba Cl^2$ mit $H^2 SO^4$ beseitigt, worauf Zn und Cr zusammen durch $N H^3$ und H Am S abgeschieden und durch $H^2 S$ in der essigsauren Lösung getrennt wurden, während das K in dem Filtrat vom Zn und Cr als $K^2 SO^4$ bestimmt wurde. Auf diese Weise gelangte ich zu folgenden Zahlen:

Angewandt: 0,713.

Zn O	= 0,296	= Zn 0,237675	= 33,33	Proc.
$K^2 SO^4$	= 0,166	= K 0,074414	= 10,44	»
$Cr O^3$	= 0,202	= Cr 0,138378	= 19,41	»
$Ba SO^4$	= 0,0445	= S 0,006112	= 0,86	»

Mit Pb O erhitzt, gaben 1,258 den Gewichtsverlust 0,089 = 7,07 Proc. aq.

Das Atomverhältnifs ist hiernach:

$Zn = \frac{33,33}{65,2} = 0,511$			4.
$K = \frac{10,44}{39} = 0,268$			2.
$Cr = \frac{19,41}{52,2} = 0,372$	0,399		3.
$S = \frac{0,86}{32} = 0,027$			
$aq = \frac{7,07}{18} = 0,393$			3.

Die aus meiner Analyse folgende Zusammensetzung $Zn^4 K^2 Cr^3 O^{14} + 3$ aq stimmt nicht ganz mit der vor Kurzem von Philippona u. Prüssen (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 149, S. 95) angegebenen des fraglichen Doppelsalzes überein. Diese fanden solche $= Zn^5 K^2 Cr^4 O^{18} + 6$ aq. Allein für die von mir gefundene Zusammensetzung spricht noch Folgendes:

Kocht man das fragliche Salz wiederholt mit Wasser aus, so wird Zink- und Kaliumchromat ausgezogen, letzteres aber vorzugsweise; der Niederschlag wird also relativ reicher an Zn, ärmer an K. Alles K durch kochendes Wasser zu entfernen, ist nicht zu ermöglichen. Zwei verschieden

Digitized by Google

lange ausgewaschene Proben zeigten eine Zusammensetzung, die auf viertel-chromsaures Zink führte, wenn man es neben $K^2 Cr^2 O^7$ annahm. Dampft man gröfsere Mengen des Waschwassers ein, so scheidet sich zunächst das Doppelsalz als krystallinischer Niederschlag aus und dann krystallisirt $K^2 Cr^2 O^7$. Hiernach könnte man die Zusammenlagerung von $K^2 Cr^2 O^7$ und $Zn^4 Cr O^7$ zu unserem Doppelsalz annehmen:

$$Zn^4 K^2 Cr^3 O^{14} + 3 aq =$$
$$(Zn^4 Cr O^7 + 3 aq) + (K^2 Cr^2 O^7).$$

Endlich habe ich noch das Verhalten von ZnO (Zinkweifs) gegen eine Lösung von $K^2 Cr^2 O^7$ untersucht. Das ZnO färbt sich beim Uebergiefsen mit dieser Lösung sofort gelb und durch Kochen damit verliert es allmählig das ihm Eigenthümliche, von Wasser nur schwer benetzt zu werden. Nach hinlänglichem Kochen wusch ich den gelben Niederschlag mit heifsem Wasser anhaltend aus. Hierbei zeigte er ganz die Eigenschaften des eben besprochenen Kaliumzinkchromats und auch seine Zusammensetzung deutet auf eine Zusammenlagerung von viertel-chromsaurem Zink mit $K^2 Cr^2 O^7$, von der letzteres durch kochendes Wasser zum gröfsten Theil schon wieder entfernt ist, wie die folgende Analyse zeigt:

Angewandt: 1,539.

ZnO	= 0,951 =	Zn 0,76361	= 49,62 Proc.
$Cr O_3$	= 0,285 =	Cr 0,195236	= 12,69 »
$K^2 SO_4$	= 0,061 =	K 0,027345	= 1.78 »

Das Atomverhältnifs ist hier

$$Zn = \frac{49,62}{65,2} = 0,761$$
$$Cr = \frac{12,69}{52,2} = 0,243$$
$$K = \frac{1,78}{39} = 0,046.$$

Nehmen wir K im Bichromat an, so bleiben 0,243 — 0,046 = 0,197 Cr auf 0,761 Zn, also kommt nahezu 1 Cr auf 4 Zn.

Digitized by Google

Chromsaures Cadmium.

Auch das Cadmium gehört zu den Metallen, deren lösliche Chromate nicht krystallisiren. Die orangerothe Lösung des chromsauren Cadmiums zersetzt sich beim Verdunsten in unlösliches basisches und saures zerfliefsliches Salz.

Basisch-chromsaures Cadmium.

Der orangegelbe Niederschlag, den kochende Lösungen von $CdSO^4$ und K^2CrO^4 mit einander geben, ist nach Malaguti und Sarzeau (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3] Bd. 9, S. 448) zweifünftel-chromsaures Cadmium $= Cd^5Cr^2O^{11} + 8$ aq. Meine Versuche stimmen hiermit nicht überein.

Ich habe sowohl den Niederschlag untersucht, der in einer kochenden überschüssigen Lösung von K^2CrO^4 durch wenig $CdSO^4$ entsteht (Salz *a*), als auch den durch ein Minimum von K^2CrO^4 in einer kochenden Lösung von $CdSO^4$ fallenden (Salz *b*). Die Niederschläge wurden anhaltend mit kochendem Wasser gewaschen; sie zeigten sich allerdings bald frei von K, aber das Waschwasser blieb gelb gefärbt und enthielt neben Cr auch Cd; hiernach ist das basische Cadmiumchromat in Wasser etwas löslich. Der Niederschlag *a* war frei von Sulfat, *b* aber enthielt solches trotz des anhaltendsten Auswaschens.

Die quantitativen Analysen, bei denen die Niederschläge durch HCl gelöst und reducirt wurden, das Cd durch H^2S und aus dem Filtrat das Cr mit NH^3 gefällt ist (die Lösung von *b* wurde vor der Fällung von Cd und Cr zur Bestimmung von S benutzt), gaben folgende Resultate:

Salz *a*. Angewandt: 0,7354.

CdS	= 0,5648	= Cd 0,439289	= 59,73 Proc.
CrO^3	= 0,1477	= Cr 0,101312	= 13,78 »

1,729 Salz verloren bei schwachem Erhitzen 0,085 = 4,92 Proc. aq.

Salz *b*. Angewandt: 0,592.

CdS	= 0,455	= Cd 0,353889	= 59,78 Proc.
CrO^3	= 0,1133	= Cr 0,077615	= 13,11 »
$BaSO^4$	= 0,021	= S 0,002884	= 0,49 »

Digitized by Google

Das Atomverhältnifs ist also

in Salz *a*:		in Salz *b*:		
$Cd = \frac{59,73}{112} = 0,533$		$Cd = \frac{59,78}{112} = 0,534$		
$Cr = \frac{13,78}{52,2} = 0,264$		$Cr = \frac{13,11}{52,2} = 0,251$	}	0,266.
$aq = \frac{4,92}{18} = 0,273$		$S = \frac{0,49}{32} = 0,015$	}	

Die Zusammensetzung von Salz *a* ist hiernach $Cd^2CrO^5 + aq$, indem nahe übereinstimmend

	berechnet	und	gefunden
$2Cd = 224$	= 59,86 Proc.		59,73 Proc.
$Cr = 52,2$	= 13,95 »		13,78 »
$5O = 80$	= 21,38 »		
$aq = 18$	= 4,81 »		4,92 »

In dem Salz *b* aber vertritt S einen Theil des Chroms, so dafs es mit Salz *a* auf derselben Sättigungsstufe steht.

Im Luftbade erhitzt, verliert das halbchromsaure Cadmium bei etwa 260° sein Wasser, welches es beim Stehen an feuchter Luft bald wieder aufnimmt. Bei starkem Glühen bleibt ein Gemenge von CdO und CrO^3 zurück.

Chromsaures Nickel.

Von dem normalen resp. sauren Chromat des Nickels ist ganz dasselbe zu sagen, was oben über die entsprechenden Kupfer-, Zink- und Cadmiumsalze bemerkt worden ist und was sich auch bei den löslichen Chromaten der übrigen Metalle dieser Gruppe zeigt.

Basisches Nickelchromat.

Das chromsaure Nickel, welches beim Mischen kochender Lösungen von $NiSO^4$ und K^2CrO^4 als rothbrauner Niederschlag fällt, ist bisher nur von Malaguti und Sarzeau (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3] *t.* 9, *p.* 450) analysirt; darnach wäre es ein *viertel-chromsaures Nickel* $= Ni^4CrO^7 + 6aq$, was jedoch meinen Erfahrungen widerspricht.

Es ist für die Darstellung des fraglichen Chromats einer-

Digitized by Google

lei, ob man die Nickel- oder die Chromlösung in grofsem Ueberschufs anwendet, denn selbst im ersteren Falle wird der Niederschlag frei von Sulfat (im Gegensatz zu den bisher besprochenen auf analoge Weise dargestellten Chromaten), wenn man ihn nur wiederholt mit Wasser auskocht. Beim Trocknen wird der Niederschlag sehr viel heller gelbbraun. Von Kalilauge wird er in der Kälte kaum angegriffen, durch längeres Kochen mit solcher ihm aber sämmtliches Chrom entzogen. Die quantitative Analyse dieses Chromats wurde so ausgeführt, dafs es mit Na^2CO^3 geschmolzen, in dem wäfsrigen Auszuge der Schmelze das Chrom und in dem Rückstande das Nickel bestimmt wurde. Der bei 100° getrocknete Niederschlag, welcher aus überschüssigem K^2CrO^4 und wenig $NiSO^4$ erhalten war, ergab Folgendes:

Angewandt: 0,8412.

NiO = 0,497 = Ni 0,390548 = 46,43 Proc.
Cr^2O^3 = 0,171 = Cr 0,117142 = 13,93 »

0,298 des Salzes verloren beim Erhitzen mit PbO 0,043 = 14,43 Proc. aq.

Das durch wenig K^2CrO^4 aus einer kochenden Lösung von $NiSO^4$ gefällte und bei 100° getrocknete Chromat gab analysirt aus 0,463 Substanz:

NiO = 0,273 = Ni 0,214526 = 46,33 Proc.
Cr^2O^3 = 0,093 = Cr 0,063709 = 13,76 »

Das Atomverhältnifs in beiden Salzen

$$Ni = \frac{46,43}{58,7} = 0,791 \qquad Ni = \frac{46,33}{58,7} = 0,789$$

$$Cr = \frac{13,93}{52,2} = 0,267 \qquad Cr = \frac{13,76}{52,2} = 0,264$$

$$aq = \frac{14,43}{18} = 0,802$$

führt auf die Zusammensetzung $Ni^3CrO^6 + 3$ aq. Diese erfordert:

3Ni	= 176,1	= 46,55 Proc.
Cr	= 52,2	= 13,80 »
6O	= 96	= 25,38 »
3aq	= 54	= 14,27 »
	378,3	100.

Digitized by Google

Das Salz ist also nicht, wie Malaguti und Sarzeau angegeben haben, *viertel-*, sondern *drittel*-chromsaures Nickel.

Von den 3 Mol. Wasser des Salzes geht eins schon beim Erhitzen auf etwa 190° fort, während der Rest erst bei ungefähr 300° entweicht; wir können deshalb dem basischen Nickelchromat, um dieses Verhalten auszudrücken, die Formel

$$Ni^3\,Cr\,O^6 + 2\,H^2\,O + aq$$

geben.

Das entwässerte Salz erlangt beim Stehen an feuchter Luft seinen Wassergehalt erst nach langer Zeit wieder.

Chromsaures Kobalt.

Wenn auch hinsichtlich der Bildungsweisen und Eigenschaften der Kobaltchromate vollständige Analogie zwischen diesen und den entsprechenden Nickelsalzen herrscht, so haben wir doch in dem rothbraunen in Wasser etwas löslichen Niederschlag, der durch Mischen kochender Lösungen von $Co\,SO^4$ und $K^2\,Cr\,O^4$ entsteht, eine andere Sättigungsstufe, wie in dem analog erhaltenen Nickelsalz. Malaguti und Sarzeau (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3] *t.* 9, *p.* 453) geben ihm die Zusammensetzung eines *drittel*-chromsauren Kobalts $= Co^3\,Cr\,O^6 + 4$ aq, aber auch hier mufs ich die Angabe dieser Forscher für nicht richtig erklären auf Grund der Analyse des Salzes. Diese wurde nach derselben Methode ausgeführt, welche bei der der Nickelsalze angewandt worden und oben angegeben ist:

Angewandt: 0,616.

$Co = 0{,}2546 = 41{,}33$ Proc.

$Cr\,O^3 = 0{,}1624 = Cr\ 0{,}11125 = 18{,}06$ »

Die Wasserbestimmung ergab bei Anwendung von 0,4152 des Salzes den Verlust $0{,}0518 = 12{,}45$ Proc. aq.

Bei Berechnung des Atomverhältnisses

$$Co = \frac{41{,}33}{58{,}7} = 0{,}704$$

$$Cr = \frac{18{,}06}{52{,}2} = 0{,}346$$

$$aq = \frac{12{,}45}{18} = 0{,}692$$

Digitized by Google

ergiebt sich ein *halb*-chromsaures Kobalt $= Co^2 Cr O^5 + 2aq$; dieses Salz erfordert

$2Co$	$= 117,4$	$= 41,11$	Proc.
Cr	$= 52,2$	$= 18,28$	»
$5O$	$= 80$	$= 28,01$	»
$2aq$	$= 36$	$= 12,60$	»
	$285,6$	$100.$	

Das analysirte Salz war nur an der Luft und dann kurze Zeit im Exsiccator getrocknet. Es verliert auf etwa 220° erhitzt die Hälfte seines Wassers, während der Rest erst bei ungefähr 300° entweicht. Demnach können wir dem lufttrocknen Salz die Formel geben: $Co^2 Cr O^5 + H^2 O + aq$.

Die Wiederaufnahme des Wassers an feuchter Luft findet bei dem in Rede stehenden entwässerten Chromat ebenso wie bei dem gleich zu erwähnenden Mangansalz nur sehr langsam statt.

Chromsaures Manganoxydul.

Während das normale resp. saure Manganoxydulchromat nur in Lösung existirt, die nicht krystallisirt und sich beim Abdampfen theilweise zersetzt, ist ein basisch-chromsaures Manganoxydul leicht durch Fällen einer kochenden Lösung von $Mn S O^4$ mit $K^2 Cr O^4$ als schwarzer voluminöser krystallinischer Niederschlag zu erhalten. Die von Warington (*Phil. Mag. J. t.* 21, *p.* 380) und Bensch (Pogg. Ann. Bd. 55, S. 98) gefundene Zusammensetzung $= Mn^2 Cr O^5 + 2$ aq für dieses basische Chromat kann ich nur bestätigen. Wie solche mit der Zusammensetzung des eben besprochenen basischen Kobaltsalzes übereinstimmt, so zeigt sich auch beim Erhitzen eine vollständige Analogie, indem das Mangansalz die Hälfte seines Wassers schon bei 180°, den Rest desselben aber erst beim Erhitzen über 300° abgiebt; deshalb mag man auch diesem Salz die Formel $Mn^2 Cr O^5 + H^2 O + aq$ geben.

Digitized by Google

IV. *Ueber die von bewegten Gasmassen geleistete Arbeit; von Dr. Ludwig Boltzmann.*

Hr. Dr. Kurz macht zu Kohlrausch's schönem Versuche über die Relation der Wärmecapacitäten der Luft die Bemerkung, dafs in demselben die im Pumpenstiefel eingeschlossene Luft keine Arbeit leiste, sondern sich eher in der Lage eines in den luftleeren Raum ausströmenden Gases befinde. Da nun eine Ueberlegung, die ich bereits vor geraumer Zeit angestellt habe und die wenigstens allen hauptsächlichen hiebei in Betracht kommenden Umständen Rechnung tragen dürfte, ganz das entgegengesetzte Resultat liefert, so wird deren Veröffentlichung wohl zur Richtigstellung der hieher gehörigen Begriffe beitragen. Es wäre zunächst offenbar ein grober Irrthum anzunehmen, dafs die im Pumpenstiefel befindliche Luft blofs dann Arbeit leiste, wenn sie auch den Ueberdruck liefert, welcher den Kolben in Bewegung setzt. Diesen Ueberdruck übt in Kohlrausch's Versuch allerdings die Hand aus; allein dieselbe leistet doch nur einen kleinen Theil der zur Hebung des Kolbens und Ueberwindung des äufseren Luftdruckes erforderlichen Arbeit, während die Hauptmasse dieser Arbeit von dem Druck der innern Luft geliefert wird. Das im Pumpenstiefel befindliche Gas würde nur dann keine Arbeit leisten, wenn unter dem Kolben ein vollkommen luftleerer Raum entstände, in welchem Falle es dieselbe Arbeit kosten müfste, den Kolben zu heben, ob sich unter demselben Luft befindet oder nicht, was bekanntermaafsen nicht zutrifft. Um die Arbeit der im Pumpenstiefel und Recipienten befindlichen Luftmasse zu finden, brauchen wir blofs zu wissen, unter welchem Drucke die oberste Schicht derselben in jedem Augenblick steht. Auf die ganze Luftmasse im Pumpenstiefel und Recipienten wollen wir dann den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie oder das Princip der Erhaltung der lebendigen Kraft anwenden. Dieselbe

Digitized by Google

war zu Anfang in Ruhe; sie ist zu Ende, nachdem die etwaigen Strömungen in derselben aufgehört haben, wieder in Ruhe. Alle andern auf dieselbe wirksamen Kräfte mit Ausnahme der auf seine Oberfläche wirksamen Druckkräfte können vernachlässigt werden. Von denselben leistet nur die auf die oberste Schicht wirksame Druckkraft Arbeit. Die von dieser Druckkraft geleistete Arbeit mufs daher von der im Gase enthaltenen Wärme geliefert worden seyn, das Gas mufs einen aequivalenten Wärmeverlust erlitten haben. Wollten wir die Bewegung des Kolbens berechnen, so müfsten wir natürlich auch den von aufsen auf denselben wirkenden Luftdruck, sowie den Zug der Hand kennen; für die Arbeit des Gases im Pumpenstiefel aber ist nur der Druck, unter dem die oberste Schicht desselben steht, maafsgebend. Um über denselben ein Urtheil zu fällen, wollen wir an die Stelle des mit dem Recipienten in Verbindung stehenden Stiefels eine einfachere dem Calcüle zugängliche Vorrichtung setzen. Wir betrachten nämlich die Bewegungszustände eines in einem cylindrischen Gefäfse eingeschlossenen Gases, dessen Endflächen zur Axe des Cylinders senkrechte Ebenen sind, von denen die obere (der Kolben) irgend eine Bewegung ausführt. Der Weg, welchen diejenige zur Cylinderaxe senkrechte Gasschicht, die sich im Anfangszustande in der Höhe x über dem Boden befand, nach der Zeit t in der Richtung der Axe des Cylinders zurückgelegt hat, heifse ξ, so gilt bekanntlich, so lange die Dichtigkeitsänderungen des Gases nicht zu grofs sind, die Gleichung:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = a^2 \frac{d^2\xi}{dx^2}. \qquad 1)$$

a stellt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls im Gase dar. Das allgemeine Integral dieser Gleichung ist:

$$\xi = \varphi(at + x) + \psi(at - x)$$

die Gasschicht am Boden des Gefäfses, für welche $x = 0$ ist, mufs immer in Ruhe seyn, es mufs also für $x = 0$. $\xi = 0$ seyn, woraus sich ergiebt: $\varphi(at) + \psi(at) = 0$ oder $\psi(u) = -\varphi(u)$. Wir erhalten also:

$$\xi = \varphi(at + x) - \varphi(at - x) \qquad 2)$$

Digitized by Google

Zu Anfang der Zeit, also für $t = 0$ soll das gesammte Gas in Ruhe seyn; für $t = 0$ ergiebt sich:

$$\xi = \varphi(x) - \varphi(-x); \quad \frac{d\xi}{dt} = a\varphi'(x) - a\varphi'(-x)$$

Beide Gröfsen müssen für den ganzen Cylinder verschwinden. Bezeichnen wir daher die Höhe desselben mit h, so mufs von $x = 0$ bis $x = h$

$$\varphi(x) = \varphi(-x) \text{ und } \varphi'(x) = \varphi'(-x)$$

seyn; die Differentiation der ersten Gleichung liefert $\varphi'(x) = -\varphi'(-x)$ und diese mit der zweiten zusammengehalten giebt $\varphi'(x) = \varphi'(-x) = 0$, daher $\varphi(x) = \varphi(-x) = \text{const.}$ Diese Constante geht aber offenbar in die Rechnung gar nicht ein, da ja der Ausdruck für ξ blofs die Differenz zweier Functionen φ enthält. Wir können daher setzen:

$$\begin{aligned} &\text{von } x = 0 \text{ bis } x = h\text{: } \varphi(x) = \varphi(-x) = 0 \text{ oder} \\ &\text{von } x = -h \text{ bis } x = +h\text{: } \varphi(x) = 0 \end{aligned} \qquad 3)$$

Hiezu kommt nur noch die Bedingung, dafs die unmittelbar am Kolben liegende Schicht die Bewegung des Kolbens mache. Dieselbe geht nämlich sicher nicht so rasch vor sich, dafs hinter dem Kolben ein absolutes Vacuum entstände. Nennen wir daher den Weg, welchen der Kolben zur Zeit t in der Richtung der Axe des Cylinders zurückgelegt hat, $f(t)$, so mufs für $x = h$, $\xi = f(t)$ werden; wir erhalten daher:

$$\varphi(at + h) - \varphi(at - h) = f(t)$$

oder indem wir $at + h$ gleich u setzen:

$$\varphi(u) = \varphi(u - 2h) + f\left(\frac{u-h}{a}\right) \qquad 4)$$

Liegt u zwischen den Gränzen h und $3h$, so wird offenbar $u - 2h$ zwischen den Gränzen $-h$ und $+h$ liegen, daher $\varphi(u - 2h)$ zufolge der Gleichung 3) verschwinden. Wir erhalten daher von $u = h$ bis $u = 3h$

$$\varphi(u) = f\left(\frac{u-h}{a}\right) \qquad 5)$$

Liegt u zwischen $3h$ und $5h$, so liegt $u - 2h$, was wir Kürze halber v nennen wollen, zwischen h und $3h$; es ist

Digitized by Google

daher zufolge der Gleichung 5): $\varphi(v) = f\left(\frac{v-h}{u}\right)$, daher nach Substitution des Werthes von v: $\varphi(u-2h) = f\left(\frac{u-3h}{a}\right)$. Die Gleichung 4) liefert daher für alle Werthe des u, welche zwischen $3h$ und $5h$ liegen:

$$\varphi(u) = f\left(\frac{u-3h}{a}\right) + f\left(\frac{u-h}{a}\right).$$

Fährt man in dieser Schlufsweise fort, so findet man allgemein für jede ganze Zahl n, wenn u zwischen $(2n-1)h$ und $(2n+1)h$ liegt:

$$\varphi(u) = f\left(\frac{u-(2n-1)h}{a}\right) + f\left(\frac{n-(2n-3)h}{a}\right) + \ldots f\left(\frac{u-h}{a}\right),$$

was nichts anders besagt, als dafs die durch die Kolbenbewegung hervorgerufene Welle, sowohl am Boden als auch am Kolben beständig reflectirt wird. Dieser Werth in die Gleichung 2) eingesetzt, giebt die Lösung unseres Problems. Wir wollen den Druck erfahren, unter welchem die oberste Schicht unseres Gases steht. Bezeichnen wir mit ϱ_0 die ursprüngliche Dichte unseres Gases, mit ϱ die Dichte der Schicht x zur Zeit t, so ist bekanntlich

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{\varrho_0}\left(1 + \frac{d\xi}{dx}\right)$$

Die Gleichung 2) liefert uns:

$$\frac{d\xi}{dx} = \varphi'(at+x) + \varphi'(at-x),$$

daher für die oberste Schicht des Gases oder für $x = h$

$$\frac{d\xi_h}{dx} = \varphi'(at+h) + \varphi'(at-h).$$

Es wird sich nun immer eine ganze Zahl k von solcher Beschaffenheit finden lassen, dafs at zwischen $2kh$ und $2(k+1)h$ liegt, dafs also

$$2k+1 = \frac{at}{h} \pm \varepsilon \qquad 7)$$

gesetzt werden kann, wobei $\varepsilon < 1$ ist.

Setzen wir dann $at - h = u$, so liegt u zwischen

Digitized by Google

$(2k+1)h$ und $(2k-1)h$; es ist also zu Folge der Gleichung 6):

$$\varphi(u) = f\left(\frac{u-(2k-1)h}{a}\right) + f\left(\frac{u-(2k-3)h}{a}\right) \cdots f\left(\frac{u-h}{a}\right)$$

daher

$$\varphi'(u) = \frac{1}{a} f'\left(\frac{u-(2k-1)h}{a}\right) + \frac{1}{a} f'\left(\frac{u-(2k-3)h}{a}\right) \cdots \frac{1}{a} f'\left(\frac{u-h}{a}\right)$$

und nach Einsetzung des Werthes von u:

$$\varphi'(at-h) = \frac{1}{a}\left[f'\left(t-\frac{2k}{a}h\right) + f'\left(t-\frac{2k-2}{a}h\right) + \ldots f'\left(t-\frac{2h}{a}\right)\right].$$

In derselben Weise ergiebt sich:

$$\varphi'(at+h) = \frac{1}{a}\left[f'\left(t-\frac{2k}{a}h\right) + f'\left(t-\frac{2k-2}{a}h\right) + \ldots f'(t)\right]$$

daher:

$$\frac{d\xi_h}{dx} = \frac{2}{a}\left[f'\left(t-\frac{2k}{a}h\right) + f'\left(t-\frac{2k-2}{a}h\right) + \ldots f'\left(t-\frac{2h}{a}\right) + \tfrac{1}{2}f'(t)\right].$$

Nehmen wir zuerst an, der Kolben bewege sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit, setzen wir also $f(t) = ct$; dann ist $f'(t) = c$, daher $\frac{d\xi_h}{dx} = (2k+1)\frac{c}{a}$ oder wenn wir für $2k+1$ seinen Werth aus der Gleichung 7) substituiren:

$$\frac{d\xi_h}{dx} = \frac{ct}{h} \pm \frac{\varepsilon c}{a}$$

Die Dichte ϱ_h der obersten Schicht zur Zeit t ist also gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\varrho_h} = \frac{1}{\varrho_0}\left(1 + \frac{d\xi_h}{dx}\right) = \frac{1}{\varrho_0}\left(1 + \frac{ct}{h} + \frac{\varepsilon c}{a}\right).$$

Die Länge des Cylinders zur Zeit t ist gleich der ursprünglichen Länge h desselben mehr dem vom Kolben zurückgelegten Wege ct. Bezeichnen wir die Dichte, welche dem Gase zukäme, falls es in dem Raume, den es jetzt einnimmt in Ruhe wäre mit ϱ_s und nennen sie Kürze halber die statische Dichte desselben, so verhält sich die statische Dichte ϱ_s zur ursprünglichen ϱ_0 umgekehrt wie die jetzige Länge $h+ct$ zur ursprünglichen h des Cylinders. Es ist also:

Digitized by Google

$$\frac{1}{\varrho_s} = \frac{1}{\varrho_0}\left(1 + \frac{ct}{h}\right).$$

Die wirkliche Dichte der obersten Schicht unseres Gases unterscheidet sich daher von der statischen nur um eine Gröfse, die klein, von der Ordnung des Verhältnisses der Kolbengeschwindigkeit zur Schallgeschwindigkeit ist. Es wird sich daher auch der wirkliche Druck, unter dem jene oberste Schicht steht, von demjenigen, unter dem das Gas stehen würde, wenn es bei seinem jetzigen Volumen und seiner jetzigen Temperatur in Ruhe wäre, nur um eine Gröfse von dieser Ordnung unterscheiden. Der Fehler, den man begeht, wenn man bei Berechnung der Arbeit statt des wirklichen Drucks diesen zu Grunde legt, ist daher aufserordentlich klein. Eine ganz ähnliche Gestalt wie $\frac{d\xi_h}{dx}$ nimmt die Gröfse $\frac{d\xi}{dx}$ für die übrigen Schichten des Gases an und man findet leicht, dafs sich auch Dichte und Druck der übrigen Schichten nur um eine ebenso kleine Gröfse von der statischen Dichte und dem statischen Drucke unterscheiden. Es folgt hieraus überhaupt, dafs die Bewegung des ganzen Gases ruhiger vor sich geht, als man sich diefs vielleicht im ersten Augenblicke vorstellt, was für Kohlrausch's Versuch von grofser Wichtigkeit ist.

Es ist klar, dafs die Bewegung des Kolbens in der Natur nicht gleichförmig seyn wird. Ich will daher noch einen andern extremen Fall betrachten und setzen

$$f(t) = \lambda\left(1 - \cos\frac{2\pi t}{\tau}\right);$$

es wird dann

$$f'(t) = \frac{2\pi\lambda}{\tau}\sin\frac{2\pi t}{\tau},$$

die Geschwindigkeit des Kolbens variirt also nach dem Sinusgesetze. Dann wird:

$$\frac{d\xi_h}{dx} = \frac{4\pi\lambda}{a\tau}\Big[\sin\frac{2\pi}{\tau}\left(t - \frac{2kh}{a}\right) + \sin\frac{2\pi}{\tau}\left(t - \frac{2k-2h}{a}\right)\ldots$$
$$\sin\frac{2\pi}{\tau}\left(t - \frac{2h}{a}\right) + \tfrac{1}{2}\sin\frac{2\pi t}{\tau}\Big]$$

oder nach Summirung der Sinusreihe:

Digitized by Google

$$\frac{d\xi_k}{dx} = \frac{2\pi\lambda}{a\tau \sin\frac{2\pi h}{a\tau}}\left[\cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} - \frac{2\pi h(2k+1)}{a\tau}\right) - \cos\frac{2\pi h}{a\tau}\cos\frac{2\pi t}{\tau}\right]$$

und nach Einführung des Werthes von $2k+1$ aus Gleichung 7)

$$\frac{d\xi_k}{dx} = \frac{2\pi\lambda}{a\tau \sin\frac{2\pi h}{a\tau}}\left[\cos\frac{2\pi\varepsilon h}{a\tau} - \cos\frac{2\pi h}{a\tau}\cos\frac{2\pi t}{\tau}\right]$$

$a\tau$ ist die Strecke, durch welche sich der Schall während der Zeit τ fortgepflanzt hätte; dieselbe ist offenbar sehr grofs gegen h; vernachlässigen wir daher die Glieder von der Ordnung $\left(\frac{h}{a\tau}\right)^2$, so können wir setzen:

$$\sin\frac{2\pi h}{a\tau} = \frac{2\pi h}{a\tau}, \quad \cos\frac{2\pi\varepsilon h}{a\tau} = \cos\frac{2\pi h}{a\tau} = 1$$

und erhalten:

$$\frac{d\xi_k}{dx} = \frac{\lambda}{h}\left(1 - \cos\frac{2\pi t}{\tau}\right).$$

Der vom Kolben zurückgelegte Weg aber ist

$$f(t) = \lambda\left(t - \cos\frac{2\pi t}{\tau}\right),$$

es ist also wieder bis auf Glieder von der Ordnung $\left(\frac{h}{at}\right)^2$ genau $\frac{d\xi_k}{dx} = \frac{f(t)}{h}$. Alle weiteren Schlüsse bleiben wie im vorigen Falle; es unterscheiden sich also wirkliche Dichte und Druck nur um Glieder von der Ordnung $\left(\frac{h}{at}\right)^2$ von der statischen. Es ist übrigens leicht den Beweis für diese angenäherte Gleichheit unabhängig von der Form der Function $f(t)$ zu führen. Setzt man zunächst $\frac{2h}{a} = \Delta$, so kann man den Ausdruck für $\frac{d\xi_k}{dx}$ wie folgt schreiben:

$$\frac{d\xi_k}{dx} = \frac{\Delta}{h}\left[f'(t-k\Delta)+f'(t-(k-1)\Delta)\ldots f'(t-\Delta)+\tfrac{1}{2}f'(t)\right]. \quad 8)$$

Nun ist aber bekanntlich:

Digitized by Google

$$f(t)-f(t-\Delta)=\Delta f'(t)+\frac{\Delta^2}{2}f''(t-\varepsilon_1\Delta)$$

$$f(t-\Delta)-f(t-2\Delta)=\Delta f'(t-\Delta)+\frac{\Delta^2}{2}f''(t-\Delta-\varepsilon_2\Delta)$$

$$\vdots$$

$$f(t-(k-1)\Delta)-f(t-k\Delta)=\Delta f'(t-(k-1)\Delta)+\frac{\Delta^2}{2}f''(t-(k-1)\Delta-\varepsilon_3\Delta).$$

Ferner ergiebt sich, weil at zwischen $2kh$ und $(2k+2)h$, daher $t-\frac{2kh}{a}$ zwischen Null und $\frac{2h}{a}$ liegt, also $t-k\Delta=\varepsilon_4\Delta$ gesetzt werden kann.

$$f(t-k\Delta)-f(o)=\varepsilon_4\Delta f'(t-k\Delta)+\frac{\varepsilon_4^2\Delta^2}{2}f''(\varepsilon_5\Delta)$$

worin übrigens $f(o)=0$ ist. Die Addition aller dieser Gleichungen liefert uns:

$$f(t)=\Delta[f'(t)+f'(t-\Delta)\ldots f'(t-(k-1)\Delta)+\varepsilon_4 f'(t-k\Delta)]-\frac{\Delta}{2}\cdot p$$

wobei p jedenfalls kleiner als der gröfste Werth der zweiten Ableitung $f''(u)\,(t+\Delta)$ ist. Hieraus folgt:

$$\Delta[\tfrac{1}{2}f'(t)+f'(t-\Delta)+f'(t-2\Delta)\ldots f'(t-k\Delta)]=f(t)-\frac{\Delta f'(t)}{2}+\varepsilon_5\Delta f'(t-k\Delta)+\frac{\Delta}{2}\cdot p.$$

Die Gröfsen ε_1, $\varepsilon_2\ldots\varepsilon_5$ sind hier gewisse echte Brüche. Wir erhalten daher mit Rücksicht auf die Gleichung 8)

$$\frac{d\xi_h}{dx}=\frac{f(t)}{h}-\Delta\frac{f'(t)}{2h}+\varepsilon_5\Delta\frac{f'(t-k\Delta)}{h}+\Delta\frac{p}{2h}.$$

Die Gröfse $\frac{d\xi_h}{dx}$ unterscheidet sich daher in der That nur um eine Gröfse von der Ordnung Δ von $\frac{f(t)}{h}$, woraus wieder folgt, dafs auch Dichte und Druck nur um eine Gröfse von der Ordnung Δ von den statischen verschieden sind. Wenn man daher bei Berechnung der Arbeit statt des wirklich in einem Momente auf dem Gase lastenden Druckes den statischen, d. h. jenen Druck setzt, den das Gas ausüben würde, wenn es bei dem Volumen und bei der Temperaäur, die es in dem Momente hat, in Ruhe wäre,

Digitized by Google

so begeht man, wenn nicht $f'(t)$ oder $f''(t)$ sehr grofs sind, höchstens einen Fehler von der Ordnung des Verhältnisses der Länge des Gefäfses zum Weg, den der Schall während des Versuchs zurücklegt. Setzt man statt des wirklichen Drucks immer den Druck, unter dem das Gas zu Anfang oder zu Ende des Versuchs stand, so begeht man natürlich einen Fehler von der Ordnung des Verhältnisses der Druckänderungen zum Gesammtdruck des Gases, welcher jedoch dadurch noch bedeutend vermindert wird, dafs man das Mittel zwischen dem Anfangs- und Enddruck in die Rechnung einführt.

Unsere Rechnung ist allerdings nicht vollkommen strenge, indem die partielle Differentialgleichung 1) nur gilt, wenn die Dichtigkeitsänderungen im Gase verschwindend klein sind. Man würde jedoch irren, wenn man glaubte, dadurch würden in unserem Resultate Fehler von der Ordnung des Verhältnisses der Dichtigkeitsänderungen zur Gesammtdichtigkeit herbeigeführt. Wir sahen nämlich, dafs sich in jedem Zeitmomente die Dichtigkeiten der verschiedenen Schichten nur um eine Gröfse von der Ordnung $\frac{h}{a}$ von der statischen und daher auch untereinander unterscheiden. Für jeden Zeitmoment wird daher mit weit gröfserer Annäherung die partielle Differentialgleichung 1) gelten; nur wird die Gröfse a oder die Schallgeschwindigkeit während des Versuches etwas variiren und zwar auch nur wegen der eintretenden Temperaturschwankungen, indem dieselbe ja unabhängig von der Dichte ist. Es ist aber leicht einzusehen, dafs eine Veränderlichkeit der Gröfse a unsere aus der Formel 8) gezogenen Schlüsse nicht alterirt. Es werden nämlich dann nur in der Summe die verschiedenen Δ ungleich grofs; dieselbe nähert sich aber trotzdem für kleine Δ noch immer dem bestimmten Integrale.

Der von uns der Rechnung unterzogene Fall ist allerdings von dem Versuche Kohlrausch's etwas verschieden; weit mehr nähert sich derselbe der Form, welche Witte dem Versuche gab und es wäre leicht ihn genau in der

Digitized by Google

hier berechneten Form auszuführen. Uebrigens wird die Gröfsenordnung des Unterschiedes zwischen dem wirklichen und statischen Drucke, auch wenn man statt des einfachen cylindrischen Gefäfses einen mit einem Cylinder verbundenen Recipienten hat, keine andere werden. Nur ist zu bemerken, dafs der Querschnitt der Verbindung nicht zu klein seyn darf. Am wenigsten ist die Ansicht Kurz's gerechtfertigt, dafs das Gas nicht arbeite und die Theorie die Temperaturveränderung desselben überhaupt läugne. Der in der mechanischen Wärmetheorie vorausgesetzte Fall, dafs der Druck immer gleich dem Gegendrucke sey, tritt allerdings nur bei unendlich langsamer Bewegung des Kolbens ein; aber es war Zweck der gegenwärtigen Abhandlung durch vollständige Durchführung der Rechnung wenigstens in einem speciellen Falle zu zeigen, wie wenig sich beide unterscheiden, wenn nur die Kolbengeschwindigkeit klein gegen die Schallgeschwindigkeit ist, was übrigens auch durch die verhältnifsmäfsig kleine Beschleunigung des Kolbens (dieselbe ist ja die Differenz von Druck und Gegendruck, wenn man die Reibung und den Druck der Hand mit einbezieht) bezeugt wird.

Graz, im November 1869.

V. *Berechnung der Vibrationen einer Saite mit Rücksicht auf den Biegungswiderstand; von R. Hoppe.*

Wird eine homogene elastische Saite von der Länge $\frac{a}{1+v}$ bis auf die Länge a ausgedehnt, an ihren Enden so befestigt, dafs ihre Endrichtungen in einer geraden Linie zu bleiben genöthigt sind, und zwischen beiden beliebig transversal verschoben, so werden in jedem Querschnitt longitudinale Spannungen erregt, welche sich auf eine tangential contrahirende Kraft im Schwerpunkt und auf ein den Querschnitt um eine transversale Axe drehendes Kräftepaar (Bie-

Digitized by Google

gungsmoment) reduciren. Aus beiden einzeln resultiren, mit Absehen von longitudinalen Componenten, zwei Transversalkräfte, die demnach mit der Summe ihrer Intensitäten den verschobenen Punkt in seine Ruhelage zurückzuführen streben.

Die Ausdrücke für beide Intensitäten sind hinlänglich bekannt. Nimmt man die Axe der Saite in ihrer Ruhelage zur Axe der x, die y normal dazu in der Richtung der Ausweichung, bezeichnet E die Elasticität, f den Querschnitt, bf dessen Trägheitsmoment für die Biegungsaxe, so sind dieselben, entsprechend der Volumeinheit der Saite,

$$Ev\frac{\partial^2 y}{\partial x^2},\ -Eb(1+v)\frac{\partial^4 y}{\partial x^4}$$

erstere herrührend von der Contractionskraft, letztere vom Biegungsmoment. Ist D die ursprüngliche Dichtigkeit, also $\frac{D}{1+v}$ die der gespannten Saite, so wird ihre Bewegung durch die Gleichung bestimmt:

$$\frac{D}{1+v}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = Ev\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - Eb(1+v)\frac{\partial^4 y}{\partial x^4}.$$

Um den Fall einer eintönigen Vibration zu betrachten, setzen wir

$$y = u\sin\alpha t$$

wo $n = \frac{\alpha}{2\pi}$ die Anzahl der vollen Schwingungen in der Zeiteinheit ausdrückt, und aufserdem zur Vereinfachung

$$c = a\sqrt{\frac{v}{b(1+v)}};\ \ \mathrm{tg}2\beta = \frac{2\alpha}{v}\sqrt{\frac{Db}{E}};\ \ \sin\gamma = \mathrm{tg}\beta \quad 1)$$

dann ergiebt sich zur Bestimmung des von t unabhängigen u:

$$\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} - \frac{c^2}{a^2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{c^4 u}{4a^4}\mathrm{tg}^2 2\beta.$$

Dieser Gleichung sowohl als den vier Gränzbedingungen, dafs u und $\frac{\partial u}{\partial x}$ an beiden Enden der Saite, d. i. für $x = 0$ und $x = a$, verschwinden, genügt der Werth:

Digitized by Google

$$u = C\left\{\begin{array}{l} e^{\frac{cx}{a\cos\gamma}}\cos\left(\frac{m\pi}{2}+\beta-\frac{c}{2}\operatorname{tg}\gamma\right) \\ +e^{-\frac{cx}{a\cos\gamma}}\cos\left(\frac{m\pi}{2}-\beta-\frac{c}{2}\operatorname{tg}\gamma\right) \\ -2\cos\beta\cos\left(\frac{m\pi}{2}+\left(\frac{x}{a}-\frac{1}{2}\right)\operatorname{ctg}\gamma\right) \end{array}\right\} \quad 2)$$

wenn gleichzeitig zwischen c und γ die Relation besteht:

$$e^{\frac{c}{\cos\gamma}} = \frac{\cos\left(\frac{m\pi}{2}+\beta+\frac{c}{2}\operatorname{tg}\gamma\right)}{\cos\left(\frac{m\pi}{2}+\beta-\frac{c}{2}\operatorname{tg}\gamma\right)} \quad 3)$$

Letztere bestimmt den Werth von α. Hier braucht man der willkürlichen Zahl m nur die Werthe 0 und 1 zu ertheilen, und kann β stets zwischen 0 und $\frac{\pi}{4}$, γ zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ nehmen.

Zur numerischen Auflösung der vorstehenden Gleichung transformiren wir dieselbe folgendermaafsen. Sey

$$c' = \frac{1-e^{-\frac{c}{\cos\gamma}}}{1+e^{-\frac{c}{\cos\gamma}}} \quad 4)$$

dann erhält man:

$$c' = -\operatorname{tg}\left(\frac{m\pi}{2}+\beta\right)\operatorname{tg}\frac{c\operatorname{tg}\gamma}{2}$$

das ist, entsprechend $m=0$ und $m=1$,

$$\frac{\sin\gamma}{c'} = -\cot\frac{c\operatorname{tg}\gamma}{2} = \operatorname{tg}\left(\frac{c\operatorname{tg}\gamma}{2}-\frac{2k+1}{2}\pi\right)$$

$$c'\sin\gamma = \operatorname{tg}\frac{c\operatorname{tg}\gamma}{2} = \operatorname{tg}\left(\frac{c\operatorname{tg}\gamma}{2}-k\pi\right)$$

woraus unter gemeinsamer Form:

$$c\operatorname{tg}\gamma = k\pi + 2\operatorname{arc}\operatorname{tg}\frac{\sin\gamma}{c'(-1)^k} \quad 5)$$

Mittelst dieser Gleichung ist es nun leicht, für jedes γ das entsprechende c zu finden, und so eine Tabelle der

Digitized by Google

Function zu entwerfen. Denn für nicht allzugrofse γ kommt c' der Einheit so nahe, dafs es sich als Factor vernachlässigen läfst; für gröfsere γ kann man das so gefundene c in Gleichung 4.) einführen, und durch das daraus erhaltene c' corrigiren.

Für $k = 0$ hat die Gleichung keine Wurzel; daher entspricht dem Grundton $k = 1$, den Obertönen der Reihe nach $k = 2, 3, 4, \ldots$

Die folgende Tabelle giebt die Werthe von $\log\sin\gamma$ bis zum vierten Oberton für einen Umfang der Werthe von c, welcher wohl vorzugsweise in Betracht kommen mag.

c	$k=1$	2	3	4	5
20	9,23423	9,51423	9,66014	9,74978	9,80914
40	8,91577	9,21204	9,38052	9,49526	9,57981
60	8,73305	9,03208	9,20488	9,32529	9,41654
80	8,60469	8,90462	9,07890	9,20132	9,29505
100	8,50569	8,80603	8,98098	9,10433	9,19921
120	8,42511	8,72657	8,90097	9,02481	9,12032
140	8,35715	8,65784	8,83336	8,95749	9,05338
160	8,29840	8,59917	8,77482	8,89916	9,99528
180	8,24662	8,54748	8,72323	8,84769	9,94398
200	8,20043	8,50129	8,67711	8,80166	9,89807

Hieraus findet man die Schwingungszahlen gemäfs den Gleichungen 1) durch die Formel

$$n = \frac{c\sin\gamma}{2\pi a\cos^2\gamma}\sqrt{\frac{Ev(1+v)}{D}}.$$

Dem Falle eines unendlich kleinen Biegungswiderstandes entsprechen ein unendlich kleines b und ein unendlich grofses c, und zwar hat man alsdann nach Gleichung (5):

$$c\,\mathrm{tg}\,\gamma = k\pi.$$

Demnach ist die Schwingungszahl ohne Biegungswiderstand

$$n' = \frac{k}{2a}\sqrt{\frac{Ev(1+v)}{D}},$$

woraus:

$$\frac{n}{n'} = \frac{c\sin\gamma}{k\pi\cos^2\gamma}.$$

Die folgende Tabelle giebt die daraus hervorgehende

Digitized by Google

Erhöhung jedes Tones in Folge des Biegungswiderstandes in halben Tönen an.

c	$k=1$	2	3	4	5
20	2,0358	2,6358	3,5383	4,6417	5,8615
40	0,9420	1,1006	1,3593	1,7069	2,1327
60	0,6111	0,6821	0,7997	0,9611	1,1308
80	0,4184	0,4811	0,5585	0,6506	0,7677
100	0,3584	0,3839	0,4269	0,4861	0,5617
120	0,2966	0,3147	0,3444	0,3859	0,4385
140	0,2531	0,2667	0,2886	0,3189	0,3578
160	0,2214	0,2312	0,2483	0,2711	0,3010
180	0,1945	0,2041	0,2173	0,2356	0,2591
200	0,1758	0,1826	0,1933	0,2081	0,2272

Aus den Werthen von c folgt mit Zuziehung der Beziehung der Beschaffenheit der Saite die Dehnung

$$v = \frac{bc^2}{a^2 - bc^2},$$

das spannende Gewicht

$$p = Efv$$

und die Schwingungszahl n'. Ist (in Millimetern und Kilogrammen) die Länge der Saite $= 1000$, der Durchmesser $= 2$, also $b = \frac{1}{4}$, das Material Stahl mit dem specifischen Gewicht 7,8 und der Elasticität $E = 20000$, woraus, wenn das Gewicht der Masseneinheit $g = 9812{,}7$ ist,

$$D = \frac{78}{98127\,000\,000},$$

so ergeben sich folgende Werthe, welche sich dann leicht auf andere Dimensionen und Materiale übertragen lassen:

c	$1000\,v$	p	n'
20	0,100	1,5709	12,541
40	0,400	6,2857	25,028
60	0,901	14,1491	37,637
80	1,603	25,1730	50,201
100	2,506	39,3683	62,778
120	3,613	56,7530	75,377
140	4,924	77,3480	87,997
160	6,441	101,1785	100,644
180	8,166	128,2735	113,321
200	10,101	158,6663	126,033

Digitized by Google

Zur Berechnung der Knoten dient Gleichung 2), wo $u = 0$ zu setzen ist. Da $m + k + 1$ stets eine gerade Zahl ist, so kann man $-(k+1)$ für m schreiben, und mit Anwendung der Relation 3) jene Gleichung nun in folgender Form aufstellen:

$$\left\{e^{\frac{c}{\cos\gamma}\left(\frac{x}{a}-1\right)} - (-1)^k e^{-\frac{cx}{a\cos\gamma}}\right\} \sin\left(\frac{c\,\mathrm{tg}\,\gamma - k\pi}{2} + \beta\right) = 2\cos\beta \sin\left\{\left(\frac{x}{a} - \tfrac{1}{2}\right) c\,\mathrm{tg}\,\gamma - \frac{k\pi}{2}\right\}.$$

Zunächst bemerkt man leicht, dafs sie durch $x = \frac{1}{2}a$ für alle geraden k genau erfüllt wird, dafs also bei ungerader Knotenzahl immer in der Mitte der Saite ein Knoten ist.

Mit einer für gewöhnliche Fälle ausreichenden Genauigkeit (im Bereich der Tabelle mindestens bis zur achten Decimalstelle) kann man $c' = 1$, also

$$c\,\mathrm{tg}\,\gamma = k\pi + 2\beta$$

setzen; dann wird

$$\frac{\sin\left(\frac{c\,\mathrm{tg}\,\gamma - k\pi}{2} + \beta\right)}{2\cos\beta} = \sin\beta.$$

Ferner séy

$$x = \frac{h}{k} + x'$$

wo h die Ordnungszahl der Knoten ausdrückt, und

$$\left(\frac{x}{a} - \tfrac{1}{2}\right) c\,\mathrm{tg}\,\gamma - \frac{k\pi}{2} = x'' - (k-h)\pi$$

so dafs nach Elimination von x hervorgeht:

$$x' = \frac{(k-2h)\beta + kx''}{k(k\pi + 2\beta)} \qquad 6)$$

dann wird die Gleichung

$$\left\{e^{-\frac{c}{\cos\gamma}\left(\frac{k-h}{k} - x'\right)} - (-1)^k e^{-\frac{c}{\cos\gamma}\left(\frac{h}{k} + x'\right)}\right\} \sin\beta = (-1)^{k-h} \sin x''.$$

Für einigermaafsen gröfsere c ist x'' unmerklich, und Gleichung 6) giebt ohne weiteres die Verschiebung des

Digitized by Google

Knotens nach der Mitte hin. Um sie, wo nöthig, zu corrigiren, setze man den angenäherten Werth von x', welcher $x'' = 0$ entspricht, in die letzte Gleichung ein, und ziehe daraus den zur genauern Berechnung von x' erforderlichen Werth von x''. In der folgenden Tabelle war die Correction nur für $c = 20$ angebbar. Sie enthält die Verschiebungen der Knoten x', welche sämmlich vom Ende nach der Mitte hin zu rechnen sind, in Theilen der ganzen Saite

c	$k=3$	$k=4$	$k=5$	
	$h=1,2$	$h=1,3$	$h=1,4$	$h=2,3$
20	0,01392	0,01889	0,02048	0,00679
40	0,00794	0,01151	0,01325	0,00442
60	0,00544	0,00803	0,00944	0,00315
80	0,00412	0,00612	0,00726	0,00242
100	0,00331	0,00493	0,00588	0,00196
120	0,00276	0,00413	0,00493	0,00164
140	0,00237	0,00355	0,00424	0,00141
160	0,00208	0,00311	0,00372	0,00124
180	0,00185	0,00277	0,00331	0,00110
200	0,00166	0,00249	0,00298	0,00099

Die vorstehenden Resultate ändern sich wesentlich, wenn die Befestigung der Saite eine andere ist. Betrachten wir den Fall, wo ihre Endrichtungen vollkommen frei sind, so werden die Gränzbedingungen

$$u = 0; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0$$

und diesen entspricht:

$$u = C \sin \frac{k\pi x}{a}; \quad \operatorname{ctg} \gamma = k\pi$$

woraus:

$$\frac{n}{n'} = \frac{1}{\cos \gamma} = \sqrt{1 + \left(\frac{k\pi}{c}\right)^2}$$

Dieſs giebt z. B. für $c = 20$ folgende Tonerhöhungen in halben Tönen:

$k=1$	2	3	4	5
0,2130	0,8148	1,7359	2,8803	4,1591

Digitized by Google

Der Einfluſs des Biegungswiderstands auf den Grundton ist demnach hier viel geringer, dagegen die Unreinheit der Intervalle von da nach den ersten Obertönen hin weit gröſser als im ersten Falle. Die Knoten theilen die Saite gleich.

Ist eine Endrichtung der Saite fest, die andere frei, so erfüllt

$$u = C\left\{\left(e^{\frac{cx}{a\cos\gamma}} - e^{\frac{c}{\cos\gamma}\left(2-\frac{x}{a}\right)}\right)\sin(c\operatorname{tg}\gamma) + \left(e^{\frac{2c}{\cos\gamma}} - 1\right)\sin\left(\left(1-\frac{x}{a}\right)c\operatorname{tg}\gamma\right)\right\}$$

verbunden mit der Relation

$$c'' = \frac{e^{\frac{2c}{\cos\gamma}} - 1}{e^{\frac{2c}{\cos\gamma}} + 1} = \frac{\operatorname{tg}(c\operatorname{tg}\gamma)}{\sin\gamma}$$

die Bedingung, dafs u an beiden Enden, $\frac{\partial u}{\partial x}$ für $x = 0$ und $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ für $x = a$ verschwindet. Aus letzterer erhält man:

$$c\operatorname{tg}\gamma = k\pi + \operatorname{arctg}(c''\sin\gamma)$$

eine Beziehung, die nur in geringem Maafse von der Relation 5) abweicht, wenn man daselbst $2c$, $2k$ für c, k substituirt, wo sie lautet:

$$c\operatorname{tg}\beta = k\pi + \operatorname{arctg}\frac{\sin\gamma}{c''}.$$

Hieraus ergiebt sich das Gesetz, dafs der $k$te Ton einer in einer Endrichtung festen Saite mit dem $2k$ten Tone einer viermal so stark gedehnten, in beiden Endrichtungen festen, sonst gleich beschaffenen Saite stimmt, so nämlich, dafs sie die doppelte untere Octave davon angiebt.

Berechnet man die Knoten in gleicher Weise wie im ersten Falle, so erhält man:

$$x' = \frac{(k-h)\beta - k\,x''}{k(k\pi+\beta)}$$

Digitized by Google

$$\left\{ e^{\frac{c}{\cos\gamma}\left(\frac{2k-h}{k}-x'\right)} - e^{\frac{c}{\cos\gamma}\left(\frac{h}{k}+x'\right)} \right\} \sin\beta$$

$$= (-1)^k \left(e^{\frac{2c}{\cos\gamma}} - 1 \right) \sin x''$$

Die Knoten finden sich demgemäfs nach dem beweglichen Ende hin um Stücke verschoben, welche in arithmetischer Progression abnehmen.

Offenbar ist es nur der erste der drei Fälle, dessen Bedingungen sich herstellen lassen; auch wird derselbe der Lage der Saiten auf musikalischen Instrumenten am nächsten entsprechen, wofern nämlich keine Vibration normal zu einem Steg stattfindet, so dafs das schon in der Ruhelage daselbst vorhandene Biegungsmoment aufser Wirkung bleibt.

VI. *Ueber Aetzfiguren und die Erscheinungen des Asterismus an Krystallen;* *von Dr. Heinrich Baumhauer.*

Bei der Untersuchung [1]) der durch verdünnte Säuren auf den Hauptrhomboëderflächen des Kalkspaths erzeugten Aetzfiguren hatte ich gefunden, dafs die dabei auftretenden dreiseitigen mit einer Ecke den Scheitel des Krystalls zugekehrten Vertiefungen entweder einzeln oder dicht neben einander gruppirt erscheinen. Es lassen sich dadurch auf verschiedenen Flächen oder auch auf derselben Fläche zwei Structuren deutlich unterscheiden, von denen freilich die letztere, welche zusammengelagerte Rhomboëder darstellt, nur als eine vollkommenere Ausbildung der ersteren zu betrachten ist. Dabei durchwachsen sich gleichsam die einzelnen Vertiefungen, so dafs umgekehrte Erhöhungen entstehen. Fig. 5 Taf. II veranschaulicht dieses Verhältnifs,

1) S. diese Annalen, Bd. 138, S. 563 und Bd. 139, S. 349.

Digitized by Google

was wir später beim doppeltchromsauren Kali wiederfinden werden.

Ich habe nun zunächst auch die Geradendfläche des Kalkspaths auf ihre Aetzfiguren untersucht und mich dabei verschiedener Stücke von Andreasberg bedient, welche sich durch ihre tafelartige Ausbildung besonders dazu eigneten. Diese Krystalle zeigen nach dem Aetzen mit verdünnter Salzsäure kleine dreiseitige Vertiefungen auf der Basis, welche einer Ecke entsprechen, und zwar im einfachsten Falle so, dafs die Kanten von oben betrachtet gegen die Kanten der Scheitelecke des Hauptrhomboëders um 60° verdreht erscheinen, wie diefs in der Mitte der Fig. 1 *a* gezeichnet ist. Wären diese Vertiefungen gleichmäfsig ausgebildet und wüchsen in einander (nach Fig. 5 Taf. II), so würden durch dieselben auf der Geradendfläche zugleich erhöhte Ecken entstehen, welche mit der Scheitelecke des Rhomboëders zusammenfielen. Sehr oft ist jedoch die Ausbildung der dreiseitigen Vertiefungen eine andere. Es erscheinen dann zwei ihrer Flächen wegen der geringeren Neigung gegen die Oberfläche gröfser als die dritte. Bei näherer Betrachtung (Fig. 1 *a*) findet man, dafs die Vertiefungen in dieser Gestalt nicht alle dieselbe relative Lage besitzen, sondern dafs sich drei Richtungen unterscheiden lassen. Die Vertiefungen sind nämlich so vertheilt, dafs ihre unter dem Mikroskop kleiner und dunkler aussehenden Flächen entweder parallel liegen oder einen Winkel von 60° resp. 120° mit einander bilden. Betrachten wir die dunkler gezeichnete Fläche als Basis der vertieften Ecke, so zeigt ein Blick auf Fig. 1 *a*, dafs die Basis stets einer Kante des Spaltungsrhomboëders (*R*) zugewandt ist. Die Aetzfiguren auf der Geradendfläche des Kalkspathes hängen also von den sehr deutlichen Spaltungsrichtungen des Hauptrhomboëders ab. Die zu den einzelnen Rhomboëderkanten gehörigen Vertiefungen liegen indefs nicht immer nach den Seiten der Geradendfläche so gesondert, wie auf Fig. 1 *a*; häufig findet man sie an den Rändern oder in der Mitte

Digitized by Google

der Fläche neben einander, wie es die ziemlich stark vergrößerten Abbildungen 1 *b* bis 1 *d* veranschaulichen.

Die erste sechsseitige Säule des Kalkspathes ($a:a:\infty\, a:\infty\, c$) zeigt nach dem Aetzen mit verdünnter Salzsäure gleichschenklige dreiseitige Vertiefungen, deren Spitze auf den abwechselnden Flächen nach oben oder nach unten gerichtet ist. Betrachtet man eine aufrecht gestellte Säule, so sind die Vertiefungen auf denjenigen Flächen aufwärts gewandt, deren obere Kante mit der Basis vom Hauptrhomboëder gerade abgestumpft wird. Auf den dazwischenliegenden drei übrigen Flächen sind die Vertiefungen abwärts gerichtet. Durch eine regelmäfsige Ausbildung und Durchwachsung der erwähnten Vertiefungen würden umgekehrte Erhöhungen entstehen, welche ihrer Lage nach mit den durch die entsprechenden Säulenflächen vom Hauptrhomboëder abgeschnittenen Seitenecken übereinstimmten. Die Vertiefungen auf den Säulenflächen können also ebenso wie diejenigen auf der Basis durch den Zusammenhang dieser Flächen mit dem Hauptrhomboëder erklärt und als eine Folge der Spaltungsrichtungen desselben angesehen werden. Auf Fig. 1 *a* sind der Einfachheit wegen die Säulenflächen in die Ebene der Geradendfläche gezeichnet. Mit den Aetzfiguren auf der sechsseitigen Säule des Calcits stimmt der von v. Kobell an ihren Flächen beobachtete Asterismus vollkommen überein [1]).

Das gelbe Blutlaugensalz, welches dem quadratischen Systeme angehört und sich wegen seiner ausgezeichneten tafelartigen Ausbildung und leichten Spaltbarkeit parallel der Basis vortrefflich zu derartigen Untersuchungen eignet, erscheint nach dem Befeuchten mit Wasser und Abtrocknen mit einem weichen Tuche auf der Geradendfläche mit vierseitigen Vertiefungen übersäet (Fig. 2 Taf. II). Die Seiten derselben liegen in der Richtung der krystallographischen Axen *a*, *a*. Unter dem Mikroskop betrachtet, haben

1) Vergl. v. Kobell »Ueber Asterismus und die Brewster'schen Lichtfiguren«, Sitzungsberichte der Münchener Akademie 1862.

Digitized by Google

sie die gröfste Aehnlichkeit mit den bekannten Kochsalztrichterchen.

Bei auf- und durchfallendem Lichte zeigt eine mit Wasser auf einer oder beiden Seiten geätzte dünne Platte von gelbem Blutlaugensalz einen prachtvollen Stern, welcher aus vier, acht oder mehr Strahlen besteht. Fig. 2 Taf. II stellt ein solches Bild dar, welches einer einseitig geätzten Platte angehört und aus zwölf Strahlen zusammengesetzt ist. v. Kobell beobachtete auf der Basis des gelben Blutlaugensalzes nur ein rechtwinkliges Kreuz.

Das Seignettesalz, wovon mir die schönsten Krystalle zu Gebote standen, besitzt nach dem Aetzen mit Wasser auf den Säulenflächen (wenigstens auf allen, welche die Axe *a* schneiden) eine wesentlich andere Structur als auf der Geradendfläche. Während die Vertiefungen auf letzterer die Form von Rechtecken besitzen, deren Seiten, wie Fig 3 zeigt, in der Richtung der Axen *a*, *b* liegen, sind die Säulenflächen parallel ihren Seitenkanten streifig gefurcht. Auf der geätzten Geradendfläche des Seignettesalzes sieht man (Fig. 3) bei auffallendem und transmittirtem Lichte die Arme des Kreuzes noch durch nach innen gekrümmte deutliche Lichtstreifen verbunden. v. Kobell beschreibt für die Basis des Seignettesalzes im wesentlichen denselben Asterismus. Die Säulenflächen zeigen bei auf- oder durchfallendem Lichte einen Lichtstreifen senkrecht zu den Vertiefungen.

Das doppeltchromsaure Kali, welches im triklinen Systeme krystallisirt, besitzt eine stark ausgebildete Fläche $M = a : \infty b : \infty c$. Dieselbe zeigt, mit Wasser schwach angeätzt, dreiseitige gleichschenkliche Vertiefungen, häufig in mannigfachster und zierlichster Ausbildung (Fig. 4). Sie liegen auf der entsprechenden gegenüberliegenden Fläche umgekehrt und richten ihre Spitze nach der scharfen Kante von 67°, welche die meist auftretende Fläche $t(a : c : \infty b)$ mit *M* bildet. Ueber- und nebeneinandergelagert bieten diese Vertiefungen einen ähnlichen Anblick dar, wie ich ihn unter denselben Verhältnissen an den geätzten Flächen

Digitized by Google

des rhomboëdrischen Kalkspathes beobachtet habe (Fig. 5 Taf. II).

Bei auffallendem Lichte erscheint auf der geätzten Fläche *M* ein dreistrahliges Bild (Fig. 4). Bei durchfallendem Lichte hat es die umgekehrte Lage.

Die dreiseitigen Vertiefungen beim doppeltchromsauren Kali, sowie der damit verbundene Asterismus, deuten wohl auf eine mit der Structur des Kalkspathrhomboëders verwandte moleculare Beschaffenheit des ersteren hin, ebenso wie das gelbe Blutlaugensalz zum Seignettesalz in einer derartigen Beziehung zu stehen scheint. In der That kann ja auch ein Rhomboëder als trikline Säule betrachtet werden.

Aus dem monoklinen Systeme habe ich den Zucker untersucht. Derselbe wurde mit Wasser geätzt und es zeigten dabei die Flächen *P*, *T*, *K*, *x*, *y*, *o* die auf Fig. 6 dargestellten vertieften Aetzfiguren. Die Formeln der betreffenden Flächen sind folgende:

$$P = a : c : \infty b$$
$$T = a : b : \infty c$$
$$K = a : \infty b : \infty c$$
$$x = a' : c : \infty b$$
$$y = c : \tfrac{1}{3} a : \infty b$$
$$o = a : c : \tfrac{1}{2} b.$$

Dreht man den Krystall um die Kante *Kx* um 180°, so bieten die entsprechenden geätzten Flächen denselben Anblick dar, wie es Fig. 6 für die vordere Seite zeigt.

Obschon die Aetzfiguren an Krystallen mit den Flächen und Spaltungsrichtungen derselben in engem Zusammenhange stehen, so lassen dieselben sich doch nicht durch solche allein erklären, wie diefs z. B. der geätzte rhomboëdrische Kalkspath zeigt. Jedenfalls werfen die Aetzfiguren ein Licht auf den Bau der Krystalle und zeigen, dafs derselbe ein mehr oder weniger complicirter seyn kann. Einen sicheren Schlufs über die Entstehungsweise und die Constitution der einzelnen Krystalle zu ziehen, gestatten indefs die wenigen bis jetzt gesammelten Beobachtungen noch

Digitized by Google

nicht. Es wird daher vorerst eine Vermehrung des Materials zu erstreben seyn, und ich beabsichtige auch, zu diesem Zwecke weitere Untersuchungen anzustellen.

Zum Schlusse möchte ich noch an eine vielleicht hierhingehörige Thatsache erinnern. Die gewöhnlichen rhomboëdrischen resp. dihexaëdrischen Endigungsflächen des Bergkrystalls zeigen bekanntlich sehr häufig eigenthümliche freilich sehr flache dreiseitige Erhöhungen [1]), die ihre Spitze dem Scheitel des Krystalles zuwenden. Liegen dieselben dicht neben einander und durchwachsen sich, so entsteht eine ganz ähnliche Beschaffenheit der Flächen, wie die durch Aetzen erzeugte rhomboëdrische Structur auf den Flächen des Calcithauptrhomboëders. Nur zeigt sich beim Quarze die umgekehrte Lage der Structur als beim Kalkspath. Ob und inwieweit diese Erscheinungen in einem inneren Zusammenhange zu einander stehen, dürfte allerdings einstweilen noch schwer zu entscheiden seyn.

Bonn, im März 1870.

VII. *Vergleichung des Elektrophors mit der Elektrisirmaschine und Elektrophormaschine; von P. Riefs.*

(Aus d. Monatsber. d. Akad. Dec. 1869.)

Bei Einführung der Elektrophormaschine und auch später ist das theoretische Princip des Elektrophors besonders hervorgehoben worden gegenüber dem Principe, das der Elektrisirmaschine zu Grunde liegen soll. Habe ich auch lange zuvor bestimmt darauf hingewiesen, dafs beide Apparate ein und dasselbe Princip benutzen (Elektr.-Lehre 1, 247), so

1) Aehnliche vierseitige den Flächen der Aetzfiguren entsprechende zarte Erhöhungen fand ich auch auf der Geradendfläche eines sehr schönen und grofsen Krystalles von Seignettesalz.

Digitized by Google

scheint es mir doch an der Zeit, dieſs weiter zu begründen, zur Beseitigung einer Unklarheit, welche durch die Vorstellung hervorgerufen worden, daſs die an der Elektrisirmaschine benutzte Elektricität direct durch Reibung erzeugt wird.

Die zu Versuchen nöthigen gröſseren Elektricitätsmengen werden nur selten unmittelbar durch Reibung gewonnen. So an der Dampf-Elektrisirmaschine, wenn die Elektricität des Kessels benutzt wird. Ein hohler Metallkörper, der Kessel, ist mit einer hölzernen Ausflufsröhre versehen. Der feuchte Wasserdampf reibt die Röhre, macht sie negativ elektrisch, und diese Elektricität pflanzt sich zum Kessel fort und sammelt sich dort zur Benutzung an. Oder wenn man an der Elektrisirmaschine die Elektricität des Reibzeugs gebraucht. Es ist ein Metallkörper (der Conductor), der in weiche Platten endigt (die Reibkissen). Diese Platten werden, von der rotirenden Glasscheibe gerieben, elektrisch und ihre Elektricität geht zum Conductor. In allen andern, den bei Weitem häufigsten Fällen, ist eine solche unmittelbare Benutzung der durch Reibung hervorgerufenen Elektricität nicht vorhanden.

Bei dem gewöhnlichen Gebrauche der Elektrisirmaschine dient die Reibung dazu, einen eigenthümlich construirten Elektrophor in Gang zu setzen auf eben die Weise, wie es bei dem einfachen Elektrophore geschieht. Die geriebenen Flächen bilden an beiden Apparaten die Elektrophorkuchen; der Schild ist an dem gewöhnlichen Elektrophor eine Metallplatte, an der Elektrisirmaschine ein gewölbter Metallkörper, der in der Nähe des Kuchens mit einem Metallkamme endigt. Diese verschiedene Form des Schildes war durch den Gebrauch bedingt, von den beiden Influenz-Elektricitäten am Elektrophore nur die der erregenden ungleichnamige, an der Elektrisirmaschine die gleichnamige Elektricität zu benutzen. Es mufste defshalb am Elektrophore die gleichnamige, an der Elektrisirmaschine die ungleichnamige Elektricität fortgeschafft werden, und dieſs wird auf die einfachste Weise geleistet, indem der Elektrophorschild ab-

Digitized by Google

leitend berührt wird, der Metallkamm der Elektrisirmaschine die ungleichnamige Elektricität ausströmen läfst. Diese Ausströmung geschieht gegen die geriebene Glasfläche und neutralisirt ihre Elektricität, ein zusammengesetzter Vorgang, der mit dem kurzen Ausdrucke bezeichnet wird, der Metallkamm *nehme* die Elektricität der Glasfläche *auf*, oder er *sauge sie ein*. Diese sogenannte Aufnahme oder Einsaugung giebt die einfachste Einrichtung der Elektrisirmaschine, aber wesentlich gehört sie nicht zur Theorie der Maschine, ebensowenig als die Benutzung nur der ungleichnamigen Elektricität zum Wesen des Elektrophors gehört. Ein Elektrophor, an dem man beide Influenz-Elektricitäten benutzt, und eine Elektrisirmaschine, an der die sogenannte Einsaugung von Elektricität vermieden ist, wie sie neuerdings mehrfach construirt wurden, sind bei aller Verschiedenheit ihrer Einrichtung und ihres Aussehens theoretisch dasselbe Instrument. Das Princip, das diesem Instrumente zu Grunde liegt, wird dadurch nicht modificirt, dafs an dem einen Apparate gewöhnlich nur die eine, an dem andern die andere Influenz Elektricität benutzt wird, aber in praktischer Beziehung entsteht dadurch eine wichtige Verschiedenheit. Weil die gleichnamige Influenz-Elektricität fortgeschafft wird ohne Aenderung der Elektricität des erregenden Kuchens, so bleibt die Art unberücksichtigt, auf welche der Kuchen elektrisch gemacht worden ist. Niemand denkt bei dem Gebrauche eines Elektrophors an die Reibung, durch die er vor Monaten den Harzkuchen elektrisirt hat. Die leichteste Art hingegen der Fortschaffung der ungleichnamigen Influenz-Elektricität zieht die Zerstörung der Elektricität des erregenden Kuchens nach sich, der Kuchen mufs andauernd aufs Neue elektrisirt werden, und deshalb wird bei dem Gebrauche der Elektrisirmaschine die Aufmerksamkeit auf die Reibung gelenkt, durch welche diese Elektrisirung ausgeführt wird.

Der *erste* Versuch am Elektrophor und an der Elektrisirmaschine ist völlig identisch; er verlangt die Elektrisirung einer isolirenden Platte und die Annäherung derselben an einen Metallkörper. Erst der *zweite* Versuch ist verschie-

Digitized by Google

den, weil der Kuchen am Elektrophor elektrisch geblieben ist, nicht der an der Elektrisirmaschine. Je öfter dieser zweite Versuch in gegebener Zeit wiederholt wird, desto ergiebiger an Elektricität erscheint der Apparat, und dabei zeigt es sich freilich, dafs die schnelle Wiederholung des Versuchs an dem einen Apparate mechanisch weniger Schwierigkeit macht, als an dem andern. Der Elektrophor verlangt nur die Ortsveränderung einer Platte, die Elektrisirmaschine Ortsveränderung und dabei Elektrisirung der Platte durch Reibung. Der ersten Bewegung ist daher leichter eine grofse Geschwindigkeit zu geben, als der zweiten; doch ist sie auch bei dieser, wie die folgenden Anführungen lehren, erreicht, dann aber aufgegeben worden.

Bei der Einführung der Elektrisirmaschine, in der Mitte des vorigen Jahrhunderts, wurde der dazu gebrauchte Glaskörper (Kugel oder Cylinder) nur an Einer Fläche gerieben und man vollzog die Reibung gegen das Kissen durch Rolle, Schnur und Rad oder ein Räderwerk, um in der Zeiteinheit eine gröfsere Fläche dem Einsauger vorbeizuführen. Ingenhousz, der um 1764 die Scheibenmaschine einführte, hat dabei die schnelle Drehung beibehalten. Er spricht zwar nicht von der Art des Drehens, hat sie aber durch den Ausdruck *whirl round*, den er überall dafür gebraucht, deutlich genug bezeichnet, und berichtet von einer Maschine mit zwei Scheiben von 18 Zoll Durchmesser, dafs sie eine Leydener Flasche von zwei Quart Inhalt in weniger als 5 Secunden vollgeladen habe [1]), was nur bei einer schnellen Drehung ausführbar ist. Auch Ramsden scheint zuerst an seinen Maschinen die Drehung mit Schnur und Rad gebraucht zu haben, da Ingenhousz diese Maschinen ohne Bemerkung erwähnt. Erst Cavallo [2]) beschreibt 1777 die Scheibenmaschine, wie sie von Adams in London verfertigt wurde, mit einfacher Kurbelbewegung, und Cuthbertson [3]) giebt 1782 die Construction zweier Maschinen mit gleicher Bewe-

1) *Phil. transact.* 1779 *abridg. by Hutton etc.** 14, 598.
2) *Treatise on el* 1777. Deutsch* 1779, S. 109.
3) *Eigenschappen van d. elect.* 1782. Deutsch* 1786, S. 14.

Digitized by Google

gung an. Ebenso gebrauchte derselbe 1785 die einfache Axenbewegung bei der grofsen Maschine des Teyler'schen Museums (zwei Scheiben von 65 engl. Zoll Durchmesser), die er unter van Marum's Leitung verfertigte [1]), und v. Marum selbst benutzte sie 1791 [2]) an der kleinen Maschine (Scheiben-Durchm. 32 Zoll), die bis auf den heutigen Tag häufig ausgeführt worden ist. Die schnelle Axenbewegung mit Schnur und Rad ist bei der Scheibenmaschine aufser Gebrauch gekommen, wahrscheinlich um die kostbare Scheibe nicht zu gefährden, und in Erwägung, dafs auch bei der directen Bewegung durch die Hand, die in bestimmter Zeit wirkende Scheibenfläche durch Gröfse der Scheibe und Anbringung von zwei Reibzeugen und Einsaugern hinlänglich grofs erhalten werden kann. Eine Elektrisirmaschine mit 30zölliger Scheibe, zwei Reibzeugen und Einsaugern von 8 Zoll Länge ist bei einfacher Kurbelbewegung zu den nöthigen Versuchen der Elektricitätslehre völlig ausreichend.

Um eine gröfsere Wirksamkeit zu erhalten, ist man öfter zu der beschleunigten Axendrehung durch Schnur und Rad zurückgekehrt. So construirte 1780 Graf von Brilhac eine Maschine mit zwei Scheiben von 30 Zoll Durchmesser, deren Axen Rollen von 8 Zoll Durchmesser trugen, die durch ein 2 Fufs breites Rad mit Schnurlauf umgetrieben wurden. Nach 60 bis 70 Umdrehungen des Rades war eine grofse Batterie so stark geladen, dafs ihre Entladung ein Schwein oder einen Hammel tödtete. [3]) Gérard und van Mons berichten von einer sehr wirksamen Maschine [4]), die nur eine kleine Scheibe besafs und mit Schnur und Schwungrad in Bewegung gesetzt wurde. Cuthberston und Singer luden 1811 durch eine 24zöllige Scheibe eine Batterie von 17 Quadratfufs Belegung zu einem beträchtlichen Grade durch 19 Kurbelumdrehungen, welche die Scheibe 76mal

1) *v. Marum descript. d'une grande machine.** *Haarlem* 1785.
2) *Seconde continuation,** *p.* 292.
3) *Rozier observ. s. l. phys.* 1780. — *d'Inarre* Von der El. 1784, S. 34.
4) *v. Mons journ. d. phys.* 1802. Gilbert Annal.* Bd. 24, S. 310.

Digitized by Google

um ihre Axe drehten [1]). Die Beobachter glaubten, die Wirksamkeit der Maschine noch darüber hinaus steigern zu können, aber die mechanische Schwierigkeit, eine Glasscheibe schnell und sicher zu drehen, während ihre beiden Flächen bis nahe zum Rande von Lederkissen gepreſst werden, hat die allgemeine Anwendung dieses Mittels in der Folge verhindert [2]).

Am *Elektrophor*, wenn er drehbar eingerichtet worden, ist diese Schwierigkeit nicht vorhanden, weil eine Scheibe frei um ihre Axe rotirt, und daher auch für kleine Scheiben die nöthige Geschwindigkeit leicht zu erreichen ist. Dieſs ist der Hauptvorzug des Elektrophors vor der Elektrisirmaschine, der also *nicht in einem bessern theoretischen Principe, sondern in dem Fortfallen einer mechanischen Schwierigkeit besteht.* Am drehbaren Elektrophore rotirt entweder der Schild oder der Kuchen. Am einfachsten ist der erste Fall. Eine Glasscheibe rotirt nahe über dem elektrisirten Kuchen, der einem Segmente der Scheibe an Gröſse gleich und ihm parallel nahe gelegt ist. Entweder ist das Segment der Scheibe metallisch belegt, und dann wird es von einem ersten ruhenden Conductor berührt, während es den Kuchen deckt, und von einem zweiten Conductor, während es vom Kuchen am weitesten entfernt ist. Oder die Scheibe ist nicht belegt, und dann ist dem Kuchen gegenüber an der von ihm abgewandten Scheibenfläche ein Metallkamm mit Stiel festgelegt und ein zweiter Metallkamm dem ersten diametral gegenüberliegend. Wie man sieht, können hier beide Influenz-Elektricitäten benutzt werden, die der erregenden Elektricität gleichnamige an dem ihr nächsten, die ungleichnamige am entfernten Metallkamm oder Conductor, was indeſs nur in seltenen Fällen einer wissenschaftlichen Unter-

1) *Nicholson journ. of nat. phil.* 1811. Gilbert Annal.* Bd. 39, S. 252.

2) Zur Erzeugung von Ozon benutzten Andrews und Tait 1860 eine Elektrisirmaschine mit 18zölliger Scheibe, die mit Schnur und Rad 350mal in der Minute umgedreht wurde. *Phil. trans.* 1860. Pogg. Ann.* Bd. 112, S. 252 (Zusatz).

Digitized by Google

suchung Vortheil gewährt. Der häufigste Gebrauch, den man von Elektricitätsquellen macht, verlangt nur den unmittelbaren Zufluſs Einer Elektricitätsart.

Ergiebiger wird der Apparat dadurch, daſs man einen zweiten Kuchen dem freistehenden Conductor oder Metallkamme gegenüber anbringt und die beiden Kuchen mit den entgegengesetzten Elektricitäten versieht. Dieſs ist der drehbare *Doppel-Elektrophor*, an dem jeder Conductor oder Metallkamm zwei Portionen Elektricität erhält, die gleichnamige Influenz-Elektricität des nächsten, die ungleichnamige des entfernten Kuchens, welche beide derselben Art sind. Der Mangel des Doppel-Elektrophors besteht darin, daſs er nur so lange wirkt, als seine sich selbst überlassenen Kuchen elektrisch bleiben, also nur kurze Zeit, nach welcher jene aufs Neue elektrisirt werden müssen. Kundt[1]) hat an der einen Fläche einer rotirenden Glasscheibe zwei diametral gestellte Metallkämme, an der andern, einem Kamme gegenüber, ein isolirtes, mit Amalgam bekleidetes Lederkissen angebracht, das die Glasscheibe bei ihrer Rotation reibt. Dieſs Kissen bildet den negativ elektrischen, die geriebene Glasscheibe den positiv elektrischen Kuchen des Doppel-Elektrophors, und beide Kuchen bleiben elektrisch, so lange die Scheibe rotirt.

Am vollkommensten leistet die dauernde Elektrisirung eines Elektrophorkuchens die *Elektrophormaschine*. Während die Influenz bei dem Elektrophor und der Elektrisirmaschine nur Einem Zwecke dient, zur Beschaffung der verwendbaren Elektricität, wird sie bei der Elektrophormaschine auch dazu benutzt, den erregenden Kuchen stärker zu elektrisiren und in einem constanten Zustande zu erhalten. Schon im vorigen Jahrhundert ist eine solche Maschine construirt worden. Nicholson befestigte 1788 zwei Metallscheiben von 2 Zoll Durchmesser isolirt in einer Vertical-Ebene und liefs vor ihnen eine gleiche dritte Scheibe rotiren, die bei jedem Umlaufe jeder der ruhenden Scheiben

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 484.

Digitized by Google

in kleiner Entfernung parallel gegenübertrat [1]). Im Augenblicke, wo die rotirende Scheibe einer bestimmten ruhenden Scheibe gegenübersteht, sind (durch an der Drehungsaxe befestigte Drähte) die beiden ruhenden Scheiben metallisch mit einander verbunden. War also die rotirende Scheibe elektrisch, so ist sie der Kuchen eines Elektrophors, dessen Schild von den beiden ruhenden Scheiben gebildet wird: die nächste Scheibe erhält die mit der erregenden Elektricität ungleichnamige, die entfernte die gleichnamige Influenz-Elektricität. Bei weiterer Drehung werden die ruhenden Scheiben von einander isolirt, und durch eine zweite und dritte zeitweilige Drahtverbindung wird die gleichnamige Elektricität der zweiten Scheibe zuerst zu einer Metallkugel, dann zu der rotirenden Scheibe übergeleitet. Diese Scheibe tritt also stärker elektrisch als zuvor der ersten ruhenden Scheibe gegenüber und das Spiel des Apparats beginnt von Neuem. Nach wenigen Umdrehungen hat auch bei schwächster vorläufiger Elektrisirung der rotirenden Scheibe ihre Elektricität so zugenommen, dafs sie sich durch einen Funken mit der Elektricität der ersten ruhenden Scheibe ausgleicht. Die nach dem Funken in der rotirenden Scheibe zurückgebliebene Elektricität reicht hin, die Maschine in Gang zu erhalten. Wir haben also einen einfachen Elektrophor, an dem beide Influenz-Elektricitäten verwendet werden, dessen rotirender Kuchen, wie der eine Theil des ruhenden Schildes, durch das Spiel des Apparates stärker und stärker bis zu einem Maximum elektrisirt wird. Diese Verstärkung ist so grofs, dafs Nicholson vom Apparate Funken erhielt, ohne absichtlich eine Scheibe elektrisirt zu haben, weil die von früheren Versuchen rückständige Elektricität genügte, den Apparat in Gang zu setzen [2]). Daher die seltsame Ueber-

1) *Phil. transact.* 1788 *abridged* t.* 16, *p.* 505.

2) Auch Töpler fand neuerdings bei einem Apparate, der aus zwei um dieselbe Axe drehbaren Elektrophoren bestand, dafs er wirkte, ohne vorläufig elektrisirt zu werden. Nach wochenlanger Ruhe war dazu eine 4 bis 5 Minuten währende Drehung nöthig. Ein ähnlicher Apparat kam nach tagelanger Ruhe in wenigen Secunden zu voller Thätigkeit. Pogg. Ann. Bd. 125, S. 479 u. Bd. 127, S. 196.

Digitized by Google

schrift seiner Abhandlung: Beschreibung eines Instruments, das durch Drehung einer Kurbel beide Elektricitäten hervorbringt ohne Reibung oder Verbindung mit der Erde. Als Elektricitätsquelle ist der Apparat, der sich dazu in dieser Form wenig eignet, nicht gebraucht worden, wohl aber als Multiplicator, um geringe Elektricitätsmengen bemerklich zu machen. Volta hat denselben unter dem Namen *duplicatore a molinello di Nicholson* gerühmt und häufig benutzt [1]).

Einfacher als an dem Kuchen eines Elektrophors ist die dauernde Elektrisirung auszuführen an den beiden Kuchen zweier Elektrophore, was von Belli [2]) in folgender Weise geschehen ist. Jeder Kuchen der beiden Elektrophore besteht aus einer isolirten verticalen Metallplatte von 5 Zoll Höhe und etwas gröfserer Breite, die in der Mitte vertical umgebogen ist zu einer Tasche, deren Wände am Ende $1\frac{1}{2}$ Zoll von einander stehen. Die beiden Kuchen sind einander gegenübergestellt, so dafs die Enden eines Glasstabes, der winkelrecht an eine horizontale Axe befestigt, um diese durch eine Kurbel gedreht wird, in den innern Raum der Kuchen zugleich eintreten und ihn zugleich verlassen. An jedem Ende des Glasstabes ist eine $1\frac{1}{2}$ Zoll breite Metallscheibe befestigt. Wenn diese Scheiben sich in der Mitte der Kuchen befinden, berühren beide die Contactfedern eines isolirten Metallstabes, sind also mit einander verbunden und bilden den Schild beider Elektrophore. Es sey der eine Kuchen elektrisirt, die in ihm befindliche Metallscheibe erhält die ungleichnamige, die entfernte Scheibe die gleichnamige Influenz-Elektricität. Bei Drehung der Kurbel tritt jede Scheibe elektrisirt aus ihrem Kuchen, und wenn sie in den gegenüberstehenden Kuchen ganz eingetreten ist, berührt sie eine an diesem Kuchen befestigte Contactfeder und giebt ihm ihre ganze Elektricität ab, mit welcher er auf die bis zur Mitte vorgerückte Scheibe wirkt. So wird in kurzer Zeit die ursprünglich dem einen Kuchen mitgetheilte

1) *Collezione dell' opere di Volta**, II_2, 47.

2) *Belli corso di fisica sperimentale. Milano* 1838* *t.* 3, *p.* 395.

Digitized by Google

Elektricität in hohem Grade vermehrt, Elektricität entgegengesetzter Art im zweiten Kuchen zu gleichem Grade angehäuft, und beide können zu Versuchen benutzt werden. Der Apparat wirkt als Doppel-Elektrophor mit rotirendem Schilde, an dem aber nur die von jedem Kuchen erregte ungleichnamige Elektricität gebraucht wird, da die beiden gleichnamigen Elektricitäten sich im Metallstabe ausgleichen. Belli bestimmte den Apparat nur zum Multiplicator und gab ihm, um als Elektricitätsquelle zu dienen [1]), die folgende Einrichtung und den Namen *macchina ad attuazione* (Influenz-Maschine).

Eine durch Rolle und Rad um eine verticale Axe schnell gedrehte horizontale Glasscheibe, auf der drei gleiche Sectoren mit Stanniol belegt sind, bildet den Schild des Apparats. Die Scheibe rotirt in einem niedrigen Kasten, der vertical in zwei von einander isolirte Hälften getheilt ist. Jede Hälfte ist aus doppelten, durch eine dicke Harzschicht von einander getrennten Eisenplatten zusammengesetzt und trägt einen verticalen Conductor, der, isolirt in das Innere des Kastens tretend, daselbst mit einem Pinsel aus Stahlfäden endigt, der auf den Stanniol-Sectoren schleift. Die inneren Eisenplatten der Hälften des Kastens bilden die beiden Elektrophorkuchen der Maschine und haben Metallfortsätze nach aufsen. Man beginnt damit, einen Kuchen zu elektrisiren, z. B. durch ein an den Kuchenfortsatz angelegtes Silberstück, leitet den Conductor dieser Hälfte zur Erde ab und verbindet den zweiten Conductor mit dem dazu gehörigen Kuchen, der durch Drehung der Glasscheibe in kurzer Zeit elektrisirt wird. Dann ladet man bei verwechselten Verbindungen den ersten Kuchen zu gleicher Stärke, fährt so fort, bis beide Kuchen hinlänglich stark elektrisch sind, läfst dann beide Kuchen isolirt, und verwendet die von den gleichfalls isolirten Conductoren aufgenommene El. zu Versuchen. Die Maschine liefert nach Belli's Angabe in sehr kurzer (*brevissimo*) Zeit eine sehr grofse (*grandissima*) Elektricitäts-

1) *Annali delli scienze del regno lomb-venet* 1831. *Corso di fisica** 3, 436.

Digitized by Google

menge. Dieſs ist erklärlich, da jeder Conductor zwei Portionen Elektricität liefert: die daselbst erregte gleichnamige und die vom entfernten Kuchen erregte ungleichnamige Influenz-Elektricität.

Diese Elektrophormaschine muſs, wie beschrieben worden, zur Elektrisirung ihrer Kuchen benutzt werden, ehe sie zu Versuchen dient, ihr Gebrauch verlangt zwei verschiedene Anordnungen der Maschine. Ist auch dafür gesorgt, daſs die Kuchen ihre Elektricität nicht allzu schnell verlieren — jene bilden, wie die Beschreibung gezeigt hat, die inneren Belegungen zweier Franklin'schen Tafeln — so wird doch bei längerem Gebrauche der Maschine die veränderte Anordnung zur Elektrisirung der Kuchen nöthig seyn, und dieſs ist wohl der Grund, daſs die sinnreiche Maschine völlig unbeachtet geblieben ist.

Vor wenigen Jahren hat Töpler eine Elektrophormaschine erfunden [1]), die ebenfalls auf der einfachen Influenz beruht, aber vor der eben beschriebenen den Vorzug hat, daſs die Kuchen ohne Aenderung der Einrichtung, während des Gebrauchs fortdauernd elektrisirt werden. Die Maschine benutzt mehre drehbare Scheiben.

Holtz hat zuerst bei den Elektrophormaschinen die Doppel-Influenz benutzt, indem er die Kuchen auf Metallkämme wirken ließ, die von den Kuchen durch eine rotirende Glasscheibe getrennt sind, und die Kuchen, die aus Papier bestehen, mit einer an die rotirende Scheibe tretenden Cartonspitze versah. Dadurch wird die Construction der Maschine einfacher, als die der vorher genannten und man behält, unbeschadet der dauernden Elektrisirung der Kuchen, die volle, in kürzester Zeit wiederholte Wirkung zweier Elektrophore zur Verfügung. Diese Elektrophormaschine hat eine groſse Verbreitung erlangt und bezeichnet einen bedeutenden Fortschritt der elektrischen Apparate. Die erste von Holtz construirte Maschine mit Einer drehbaren Scheibe leistet so gute Dienste bei Ladung einer Bat-

1) Eine kurze Beschreibung dieser und der folgenden Maschine in den Monatsberichten 1867 S. 195 flgd. und Pogg. Ann. Bd. 131, S. 228.

Digitized by Google

terie, dafs sie, wie ich glaube, ihren Platz in den Sammlungen elektrischer Apparate behaupten wird, ohne indefs die zu anderen Zwecken nützlichen Apparate, den Elektrophor und die Elektrisirmaschine, zu verdrängen.

Das Wesentliche der vorangehenden Vergleichung läfst sich kurz so zusammenfassen. Alle drei betrachteten Apparate sind auf dasselbe theoretische Princip gegründet: die Elektrisirung eines Körpers durch Influenz einer elektrischen Platte, des Kuchens. Der Elektrophor ist gewöhnlich so eingerichtet, dafs nur die der Elektricität des Kuchens ungleichnamige, die Elektrisirmaschine so, dafs nur die gleichnamige Influenz-Elektricität benutzt wird. Giebt man dem Elektrophor und der Elektrisirmaschine eine solche Einrichtung, dafs an jedem Apparate beide Influenz-Elektricitäten verwendbar sind, so werden sie zwar, theoretisch betrachtet, völlig identisch, unterscheiden sich jedoch in Rücksicht auf die Leichtigkeit ihrer Anwendung. Der *Elektrophor* ist schnellbeweglich, erlaubt darum die häufige Wiederholung seines Gebrauchs in gegebener Zeit, und ist leicht doppeltwirkend zu erhalten; dagegen bleibt die Elektricität seines Kuchens nicht constant und mufs häufig aufs Neue erregt werden. An der *Elektrisirmaschine* bleibt die Elektricität des Kuchens constant, aber die Maschine wird sehr complicirt, wenn sie schnellbeweglich und mit doppelter Wirkung hergestellt werden soll. Die *Elektrophormaschine*, die gleichfalls beide Influenz-Elektricitäten zur Verwendung liefert, vereinigt die bezeichneten Vorzüge beider Apparate: sie ist schnellbeweglich, doppelt wirkend und nach vorläufiger Elektrisirung eines Kuchens werden ihre beiden Kuchen fortwährend mit entgegengesetzten Elektricitäten versehen und dann in einem constanten Zustande erhalten. Dagegen freilich hat sie Mängel, welche den vorher genannten Apparaten fehlen: grofse Empfindlichkeit für den Zustand der sie umgebenden Luft und Wandelbarkeit der Elektricitätsart ihrer Elektroden.

Digitized by Google

VIII. *Geschwindigkeit der Molecularbewegung und des Schalles in Gasen; von E. Mulder in Utrecht.*

Nach Clausius[1]) ist:

$$p = \frac{n m C^2}{3 v},$$

m ist die Masse des Molecüls, n die Anzahl Molecüle, C die Geschwindigkeit, v das Volum des Gefäfses und p der Druck auf die Flächeneinheit. Nach dieser Gleichung ist dann z. B. für Sauerstoff bei 0° C. die Moleculargeschwindigkeit 461 Meter in einer Secunde[2]).

Angenommen, dafs diese Geschwindigkeit die mittlere der Molecüle sey, so ist für ein Kilogramm Sauerstoff bei 0° C. die moleculare lebendige Kraft:

$$\frac{m C^2}{2} = \frac{1 \times 461^2}{2 \times 9{,}80890} = 10{,}833\ (—)\ \text{Meterkilogramm} = \frac{10833}{424} = 25{,}5\ \text{W. E.}$$

Die in einem Volum eines Gases bei 0° C. vorhandene lebendige Kraft der Molecüle ausgedrückt in W. E. ist:

$$\frac{3 \times 0{,}0691}{2} = 0{,}10365 \text{ und } 0{,}10365 \times 273 = 28{,}2\ \text{W. E.}$$

Also besitzt 1,10563 Kilogramm Sauerstoff 28,2 W. E. und ein Kilogramm: $\frac{28{,}2}{1{,}10563} = 25{,}5$ W. E., wodurch die mittlere Geschwindigkeit der Sauerstoff-Molecüle einigermaafsen controlirt ist.

Ist $461 = x$, so kann also x bestimmt werden, denn 25,5 und 424 sind bekannt, woraus folgt, dafs 10833 bekannt ist, und durch die Gleichung:

$$\frac{x^2}{2 \times 9{,}80896} = 10833,$$

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 373.

2) In dieser Geschwindigkeit hat man einigermaafsen ein Mittel, um das Maximum des Moleculargewichts zu bestimmen, welches ein Gas bei 0° C. besitzen kann, denn:

$$C_T = 260{,}9^m \sqrt{\frac{T}{273\ M}}.$$ Je gröfser M, desto kleiner C_T.

Digitized by Google

kann x gefunden werden. Also kann die Geschwindigkeit[1]) der Molecüle berechnet werden, ausgehend von dem theoretischen Gesetz von Clausius und Naumann, dafs $\frac{\gamma - \gamma'}{\mu} = \frac{2}{3}$ (γ und γ' sind die spec. Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen, μ die Ausdehnungswärme). Umgekehrt kann ausgehend von der Geschwindigkeit z. B. der Sauerstoff-Molecüle, 461 Meter in der Secunde, bewiesen werden, dafs $\frac{\gamma - \gamma'}{\mu} = \frac{2}{3}$. So ist z. B.: $\frac{1 \times 461^2}{2 \times 9{,}80896} = 10833$ (—) Meter-Kilogramm und $\frac{10833}{424} = 25{,}5$ W. E., und $\frac{25{,}5}{273}$ $= 0{,}093$ und $0{,}093 \times 1{,}10563 = 0{,}102$ und:

$$0{,}102 : 0{,}069 = 3 : 2 \text{ ungefähr.}$$

Da 461 berechnet werden kann ohne Anwendung höherer Mathematik (Zöppritz[2])), so ist dieſs auch der Fall mit $\frac{\gamma - \gamma'}{\mu} = \frac{2}{3}$.

Stöfst ein Molecül gegen eine Wand, so soll es in Folge seiner Elasticität, nehmen wir an, etwas eingedrückt werden, und beim Reflectiren die Form wiederum bekommen. Zwischen dem Anstofsen des Molecüls gegen die Wand und dem Reflectirtwerden verläuft einige Zeit. Während dieser Zeit ist der Druck des Molecüls derselbe. Die Geschwindigkeit des Molecüls ist dann verschwindend klein und kann $= 0$ genommen werden. Bei dem Zusammendrücken des Molecüls wird also Arbeit geleistet (lebendige Kraft vernichtet), und das Molecül ist wie eine gespannte Stahlfeder, bis es reflectirt ist.

Auch beim Zusammentreffen der Molecüle werden diese eingedrückt, also Arbeit geleistet. Hieraus folgt dann, dafs die z. B. in einem Kilogramm Sauerstoff anwesende lebendige Kraft theilweise besteht als potentielle Energie, theil-

1) $x = \sqrt{\frac{g}{\varrho}(\gamma - \gamma')\, 3\, T\, \varkappa}$,

worin $\varkappa = 1{,}10563$, $g = 9{,}80896$, $\gamma - \gamma' = 0{,}0691$, $T = 273$, $\varkappa = 424$.

2) »Grundrifs der Thermo-Chemie« von A. Naumann, S. 35.

Digitized by Google

weise als actuelle Energie. Die Summe dieser ist constant; je mehr potentielle Energie, desto weniger actuelle Energie.

Bei der Moleculargeschwindigkeit hat man also zu unterscheiden die mittlere Geschwindigkeit:

1) aller Molecüle, auch der Molecüle in Ruhe, die potentielle Energie also in Rechnung gebracht;
2) der Molecüle in Bewegung;
3) aller Molecüle, und der Molecüle in Ruhe, gedacht in Bewegung zu versetzen. Also wird dann keine potentielle Energie angenommen.

Im letzteren Falle bekommt man nothwendig für die Geschwindigkeit z. B. der Sauerstoff-Molecüle das Maximum wie im zweiten Falle.

Im ersten Falle soll die Geschwindigkeit eine kleinere seyn. Wir nennen dieselbe [1]) die *wirklich* mittlere Geschwindigkeit, die im dritten Falle die *abstract* mittlere Geschwindigkeit.

Wie viel kleiner die erste sey als die letzte, mit anderen Worten, welches das Verhältnifs sey zwischen potentieller und actueller Energie bei Gasen, scheint allein mit einiger Wahrscheinlichkeit in bestimmten Fällen, so beim Schalle, ausgemacht werden zu können.

Beim Schalle trifft man die Fortpflanzung von lebendiger Kraft. Mechanisch lebendige Kraft wird hier umgesetzt in Wärme, und umgekehrt. Die Fortpflanzung kann allein stattfinden durch Stofsen der Molecüle gegen einander, und so auch die genannte Umsetzung. Die Quantität lebendiger Kraft zum Hervorbringen des Schalls kann sehr unbedeutend seyn (siehe später) im Vergleich mit dem Gehalt an lebendiger Kraft der Gase. Selbst bei verschiedenen Gasen scheint diese Quantität auf die Geschwindigkeit keinen merkbaren Einflufs auszuüben. Es ist demnach nicht unwahrscheinlich, obwohl gar nicht bewiesen, dafs beim Schalle

1) Wenn es n Molecüle giebt, und s der Weg ist, welcher durch diese Molecüle in einer Secunde zurückgelegt wird, so ist $\frac{s}{n} = c$ gleich der wirklich mittleren Geschwindigkeit.

Digitized by Google

die Molecularbewegungswärme eine Hauptrolle zu erfüllen habe.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Sauerstoff bei 0° ist 316 Meter in der Secunde (genauer 316,18 Meter). Die lebendige Kraft des Schalles und die potentielle Energie nicht mitgerechnet, könnte sie vielleicht 461 Meter seyn (angenommen, die abstracte mittlere Geschwindigkeit der Molecüle sey anzugeben). Nun ist $\frac{461}{316} = 1{,}4$ ungefähr, und 1,4 der wohl bekannte Quotient und das Maafs für geleistete Arbeit, nämlich das Verhältnifs der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum. Aber $\frac{461}{316}$ ist $= 1{,}45$.

Nach Clausius ist:

$$p = \frac{nm\,C^2}{3v} \text{ (siehe später)}$$

also:

$$C = \sqrt{\frac{3vp}{nm}}.$$

C giebt die mittlere Geschwindigkeit an der Molecüle (bei Annahme von potentieller Energie, wohl zu verstehen in Folge eines Stofses). Wäre das Verhältnifs dieser zu der gefundenen Geschwindigkeit $= 1{,}41 = \frac{c}{c'}$ oder $\frac{c}{c'} = 1{,}45$, so würde die Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles seyn:

$$S = \frac{c'}{c}\sqrt{\frac{3vp}{nm}} \text{ (siehe später).}$$

Nach Newton ist die Formel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles:

$$V = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s}},$$

s ist die Dichtigkeit z. B. der Luft, bezogen auf diejenige des Quecksilbers, bei $0^m{,}76 = b$, und $g = 9^m{,}8088$.

Nach Laplace entsteht in Folge von Verdichtung

Digitized by Google

Wärme [1]), wodurch die Schnelligkeit gröfser werden würde, und Poisson und Biot führten den Factor $\sqrt{\frac{c}{c'}}$ ein:

$$V = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s}} \cdot \frac{c}{c'}.$$

Nach der Formel von Newton ist für Sauerstoff bei 0° C.: $V = 266{,}15$ Meter in der Secunde. Nun ist $461 - 266 = 195$ und $\frac{266}{195}$ ungefähr $= 1{,}4$ (genauer $461 - 266{,}15 = 194{,}85$ und $\frac{266{,}15}{194{,}85} = 1{,}36$).

Für 461 und 316 ist das Verhältnifs $(461 - 316 = 145)$: $\frac{316}{145} = 2{,}18$.

$\sqrt{\frac{c}{c'}}$ nicht mitgerechnet, würde dann beim Schalle zur Arbeitsleistung eine Quantität Zeit [2]) verbraucht werden, worin ein Weg von 195 Meter zurückgelegt seyn könnte, während 266 dann die wirklich mittlere Geschwindigkeit der Molecüle angäbe; mit $\sqrt{\frac{c}{c'}}$ ist sie 145 Meter.

Nach Newton ist:

$$V = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s}}.$$

Nach Clausius:

$$C = \sqrt{\frac{3vp}{nm}}.$$

Nun ist $\frac{vp}{nm} = g \cdot \frac{b}{s}$ (siehe später). Diefs angenommen ist dann:

1) Der Einfluſs von $\sqrt{\frac{c}{c'}}$ ist sehr grofs, denn $316 - 266 = 50$ Meter in der Secunde.

Die Quantität lebendiger Kraft des Schalls (wodurch allein die Verdichtungswärme entsteht) kann sehr gering seyn, z. B. $\frac{1}{1\,0000000}$ Meterkilogramm, auf 1 Meter Abstand (gar nicht das Minimum) $= \frac{1}{424\,0000000}$ VV. E., wodurch 1 Kilogrm. Luft um 0,000000001° C. in Temp. erhöht werden kann.

2) Potentielle Energie bei Sauerstoff unter gewöhnlichen Umständen mitgerechnet (siehe später).

Digitized by Google

$$nm = \frac{G}{g}, \text{ also } \frac{vpg}{G} = g \cdot \frac{b}{s}, \text{ also: } \frac{pv}{G} = \frac{b}{s}.$$

Für Luft z. B. ist $b = 0{,}76$ Meter und $s = 0{,}000095122 = \frac{0{,}001293187}{13{,}5959}$ (das Gewicht in Grammen von 1 CC. Luft und 1 CC. Quecksilber), also:

$$\frac{b}{s} = \frac{0{,}76}{0{,}000095122}.$$

Setzen wir in $\frac{pv}{G}$, $G = 1$ Kilogramm Luft, und v dessen Volumen in Kub.-Meter, $p = 10334{,}5$ Kilogramm auf das Quadratmeter, so hat man:

$$\frac{pv}{G} = \frac{10334{,}5 \times 0{,}77328}{1} = \frac{10334{,}5}{\frac{1}{0{,}77328}} = \frac{10334{,}5}{1{,}293187}$$

$$= \frac{\frac{10334{,}5}{13595{,}9}}{\frac{1{,}293187}{13595{,}9}} = \frac{0{,}76}{0{,}000095122} = \frac{b}{s}.$$

Woraus folgt, dafs $g \cdot \frac{pv}{G} = g \cdot \frac{b}{s}$, und das $G = nmg$, also $\frac{vp}{nm} = g \cdot \frac{b}{s}$.

Die Formel von Clausius:

$$C = \sqrt{\frac{3vp}{nm}},$$

kann nun also geschrieben werden:

$$C = \sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(I)},$$

während die Formel von Newton ist:

$$V = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s}} \quad \text{und} \quad V = \sqrt{\frac{vp}{nm}} \quad \ldots \text{(II)}.$$

Die Geschwindigkeit des Schalles nach der Formel von Newton ist also mit $\sqrt{s}$ zu multipliciren, um die abstract mittlere Moleculargeschwindigkeit zu bekommen. Durch Theilung:

Digitized by Google

$$\frac{C}{V} = \frac{\sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}}}{\sqrt{g \cdot \frac{b}{s}}} = \sqrt{3}, \text{ also } \frac{C^2}{V^2} = 3 \quad . \quad . \quad \text{(III)},$$

und

$$\frac{\frac{mC^2}{2}}{\frac{mV^2}{2}} = 3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(IV)}.$$

Für Sauerstoff ist $V = 266$ und $C = 461$ Meter, und $\frac{461}{266} = \sqrt{3}$, also $\frac{461^2}{266^2} = 3$ (genauer $\frac{461^2}{266{,}15^2} = 3$).

Nach Poisson und Biot ist für die Geschwindigkeit des Schalles:

$$S = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s} \cdot \frac{c}{c'}} \quad \left(\frac{c}{c'} = 1{,}41 = \sqrt{2}\right).$$

Da $C = \sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}}$ ist:

$$\frac{C}{V^2} = \sqrt{\cdot g \cdot \frac{b}{s}} \cdot$$

$$\frac{C\sqrt{\frac{c}{c'}}}{\sqrt{3}} = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s} \cdot \frac{c}{c'}}\ ^{1)}, \text{ also:}$$

$$S = C\sqrt{\frac{c}{3c'}} \text{ (V)} \quad \text{oder: } S = \sqrt{\frac{vp}{nm}} \cdot \frac{c}{c'} \quad \text{(VI)}.$$

Für Sauerstoff ist $C = 461$ Meter und $S = 316$ Meter (genauer 316,18).

1) Nimmt man an, der Aether sey eine Materie, wie z. B. Wasserstoff, und geht man aus von seiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit, so kann s berechnet werden, und also das Moleculargewicht des Aethers, also auch das Gewicht z. B. eines Liters bei 0° C. und 0m,76, das wohl nicht viel betragen würde.

Ist der Aether eine Materie, wie z. B. Wasserstoff, so ist er nothwendig ein Element.

Durch die grofse Geschwindigkeit seiner Molecüle scheint dieses hypothetische Element keine chemische Verbindungen einzugehen (blofs etwas verdichtet werden zu können). Ursache der geringeren Geschwindigkeit des Lichtes in Wasser als in Luft etc.

Digitized by Google

Wäre die Schnelligkeit des Schalles in Sauerstoff 319 Meter, so: $\frac{461}{319} = \sqrt[3]{3}$, und:

$$S = \sqrt[3]{\tfrac{1}{3}} \sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}}. \quad (\sqrt[3]{3} = 1{,}442),$$ dann sollte aber $\frac{c}{c'} = 1{,}43$ seyn müssen.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist jedoch für $\frac{c}{c'} = 316{,}18$ Meter, und $\frac{461}{316} = 1{,}456$.

Für $\frac{c}{c'} = 1{,}4$ (siehe später), ist die Schnelligkeit des Schalles in Sauerstoff: $266{,}15 \times \sqrt{1{,}4}$ $(= 1{,}183) = 314{,}7$ Meter, und $\frac{461}{314{,}7} = 1{,}464$ und $1{,}464^3 = 3{,}1387$ und $3{,}1415$ $(= \pi) - 3{,}1387 = 0{,}002$. Für $\frac{c}{c'} = 1{,}4$ ist demnach (beinahe genau):

$$S = \sqrt[3]{\frac{1}{3{,}14}} \sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}}. \quad \left(\frac{\sqrt{1{,}4}}{\sqrt{3}} = \frac{1}{1{,}464}\right).$$

Für $\frac{c}{c'} = 1{,}41$, sollte:

$$S = \frac{c'}{c} \sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}}$$

$S = 326$ Meter seyn müssen (für 461 Moleculargeschwindigkeit).

Für $\frac{c}{c'} = 1{,}41$ und $S = 316{,}18$ Meter, sollte in:

$$S = \frac{c'}{c} \sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}}$$

die Moleculargeschwindigkeit 445,8 Meter seyn, also $461 - 445{,}8 = 15{,}6$ Meter weniger.

Dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Sauerstoff viel gröfser ist als 317 Meter, z. B. 326, kann nicht angenommen werden. Dafs $\frac{c}{c'}$ seyn sollte 1,43, ist nicht wahrscheinlich, vielmehr ist es 1,4.

Nennen wir nämlich die Hälfte der Ausdehnungswärme $= a$, und nehmen mit Clausius und Naumann 2 : 3 : 2

Digitized by Google

an als Verhältnifs zwischen Ausdehnungswärme, Molecularbewegungswärme und Atomenbewegungswärme z. B. für Sauerstoff (und andere Molecüle mit zwei Atomen), so hat man:

$$\frac{b}{b-2a} = x,$$

worin b die specifische Wärme bei constantem Druck bezeichnet, und $2a$ die Ausdehnungswärme. Da $b = 2a + 3a + 2a = 7a$ ist, hat man:

$$\frac{7a}{7a-2a} = \frac{7a}{5a} = \frac{7}{5} = 1{,}4\ ^{1}).$$

Der Factor $\sqrt{3}$ in $\sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}}$ kann nicht geringer werden [2]). In wiefern die Anwesenheit von etwas potentieller Energie in den Gasen unter gewöhnlichen Umständen von Einfluſs seyn kann auf den Werth von C, lassen wir dahingestellt; mehr wie wahrscheinlich ist jedoch $C = 461$ Meter.

Jedenfalls gilt für Gase (frei gedacht von potentieller Energie, wohl zu verstehen in Folge eines Stoſses gegen einander oder die Wand):

$$C = \sqrt{3g \cdot \frac{b}{s}}, \text{ und:}$$

$$S = C\sqrt{\frac{c}{3c'}}\ ^{3}) \left(\text{angenommen, daſs: } S = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s} \cdot \frac{c}{c'}}\right)$$

(bei 0° C.)

1) Der Arbeitswerth der Wärmeeinheit ist dann: $\frac{0{,}00364166 \times 10334{,}5}{1{,}2932 \times 0{,}06792}$ = 428,4 Meterkilogramm $\left(\frac{0{,}237733}{0{,}23773 - A} = 1{,}4, \text{ woraus } A = 0{,}06792\right)$. Die Geschwindigkeit des Schalles in der Luft sollte mit $\frac{c}{c'} = 1{,}4$ nach $S = \sqrt{g \cdot \frac{b}{s} \cdot \frac{c}{c'}}$ ungefähr 330 Meter seyn.

2) Die Zahl 3 stammt her von der Formel $\frac{nmC^2}{h} \cos^2\vartheta \cdot \sin\vartheta d\vartheta$ (Clausius l. l.), welche beim Integriren von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \frac{\vartheta}{\pi}$, giebt $\frac{nmC^2}{h} \cdot \frac{1}{3}$, und für die Flächeneinheit $\frac{nmC^2}{3ah} = \frac{nmC^2}{3v} = p$.

3) $\sqrt{\frac{c}{3c'}}$ ist vielleicht zu decomponiren in $\frac{1}{\frac{c}{c'} \cdot x}$ $\left(= \frac{1}{1{,}45}\right)$. $\frac{1}{\frac{c}{c'}} = \frac{c'}{c}$ ist dann der Factor für die potentielle Energie des Schalles, und x für

Digitized by Google

Besteht ein constanter Factor für Gase, womit die Moleculargeschwindigkeit zu multipliciren ist, um die des Schalles zu bekommen, so ist umgekehrt die letzte ein Mittel, um die erste kennen zu lernen. Für Flüssigkeiten würde vielleicht später auch solch ein Factor gefunden werden [1]).

IX. *Ueber Erzeugung stehender Schwingungen und Klangfiguren in elastischen und tropfbaren Flüssigkeiten durch feste tönende Platten; von August Kundt.*

Im Decemberheft 1869 dieser Annalen, (Bd. CXXXVIII, S. 560) hat Herr Vierth eine Notiz: »*Ueber die Schwingungen einer Luftplatte, welche denen einer festen Scheibe entsprechen*«; veröffentlicht. Er beginnt dieselbe mit den Worten: »Ohne von den Arbeiten des Prof. Kundt, welche derselbe im 7. Heft dieser Annalen S. 456 veröffentlichte, Kenntnifs zu haben, hatte ich mich mit demselben Gegenstande, den Schwingungen einer Luftplatte, beschäftigt. Ich führe einige meiner Versuche an, weil sie zeigen, wie man auf einfachere Weise eine Luftscheibe erregen kann, als dies durch Herrn Prof. Kundt geschehen ist und weil sie zu gleicher Zeit den Zusammenhang mit den Chladni'schen Figuren erkennen lassen.« —

Gase (Sauerstoff und analoge) unter gewöhnlichen Umständen. Für $\frac{1}{\frac{c}{c'} \cdot \varkappa} = \frac{1}{1{,}45}$ und $\frac{c}{c'} = 1{,}41$ ist $\varkappa = 1{,}028$, also die potentielle Energie für Sauerstoff: $\frac{461}{1{,}028} = 449{,}4$ und $461 - 449{,}4 = 11{,}6$ Meter, 449,4 sollte dann die wirklich mittlere Geschwindigkeit in der Secunde ausdrücken für Sauerstoff-Molecüle.

1) Bei Flüssigkeiten scheint die Atomenbewegungswärme Theil zu nehmen an der Fortpflanzung des Schalls.

Digitized by Google

Diese Zeilen, wie der Inhalt der Abhandlung beweisen, dafs Herr Vierth wirklich der Ansicht ist, die von ihm beobachteten und die von mir unter dem Titel »*Ueber die Schwingungen der Luftplatten*« beschriebenen Schwingungen und Klangfiguren von Luftplatten seyen identisch oder wenigstens von derselben Art; nur die Erregungsweise sey in beiden Fällen eine verschiedene. Es ist diese Ansicht ein *Irrthum*, und hauptsächlich der Wunsch, weiteren Irrthümern oder Mifsverständnissen in dieser Angelegenheit vorzubeugen, veranlafst mich zu dieser Veröffentlichung. Die beiden Arten von Schwingungen der Luftplatten sind in der That so verschiedener Natur, dafs ich selbst, obgleich ich beide Arten zuerst gefunden und beschrieben habe, es nicht für nöthig hielt, mich bei der Veröffentlichung der »Schwingungen der Luftplatten« auf eine frühere Publication zu beziehen, die den Titel führt, den ich auch dieser vorliegenden Mittheilung gegeben, und die eine Beschreibung der Schwingungen enthält, welche eine Luftplatte unter dem Einflufs einer festen tönenden Scheibe oder Membran annehmen kann.

Ich habe nämlich die Versuche, die Herr Vierth beschreibt, schon vor 2 Jahren in den Berichten der Berliner Academie (cf. Monatsberichte d. Berl. Acad. Sitzung der math.-phys. Classe vom 17. Febr. 1868) vollständig veröffentlicht; sie aufser auf Luft auch auf tropfbare Flüssigkeiten ausgedehnt und eine, wie ich glaube, vollständige Erklärung der Erscheinungen gegeben. Zum Belege lasse ich einen wortgetreuen Abdruck jener Abhandlung in den Berl. Monatsberichten folgen. Es war schon lange meine Absicht, jene Untersuchung, mit Beschreibung des Apparates den ich jetzt für die betreffenden Schwingungen benutze und mit einigen Zeichnungen vor Klangfiguren nochmals in diesen Annalen zu veröffentlichen, andere Arbeiten haben mich bisher daran gehindert.

In der untenstehenden Abhandlung ist deutlich auseinandergesetzt, welcher Art die Schwingungen sind die durch eine feste Klangscheibe in einer ihr parallelen Luftplatte

Digitized by Google

erregt werden, und in welcher Weise sie den Schwingungen der festen Scheibe entsprechen müssen. Etwas ganz anderes ist in meiner oben citirten Abhandlung »Ueber die Schwingungen der Luftplatten enthalten. Ich habe dort eine Methode gegeben, die *Eigentöne der Luftplatten* zu erregen, und die Schwingungen in Staubfiguren dem Auge sichtbar zu machen. Diese *Eigentöne* (oder Töne stärkster Resonanz) müssen und sollen natürlich von der Art ihrer Erregung unabhängig seyn, da sie ja eben den Luftplatten an und für sich angehören sollen. Am besten und einfachsten wäre es gewifs, die Luftplatten, ebenso wie die cylindrischen Luftsäulen anzublasen, nur weil mir diefs bisher nicht gelingen wollte, bin ich bei der Erregung durch longitudinal tönende Röhren, die aber natürlich *in jedem speciellen Fall genau abgestimmt werden müssen*, stehen geblieben, Am Schlufs habe ich darauf aufmerksam gemacht, dafs eine eigenthümliche Beziehung besteht zwischen den Schwingungsformen einer *Membran* (*nicht festen Platte*!) und denen einer gleichen Luftplatte, die sich aus der theoretischen Behandlung der Schwingungen beider Arten tönender Körper ergiebt, und zugleich in den Klangfiguren der Membranen und Luftplatten deutlich hervortritt.

Ich glaube diese Bemerkungen und der folgende Abdruck meiner früheren Abhandlung genügen, um das Mifsverständnifs des Herrn Vierth zu beseitigen. Um an den Wortlaut jener früheren Arbeit nichts zu ändern, habe ich einige Bemerkungen, die ich hinzufügen möchte, unter den Text als Anmerkungen gesetzt.

Auszug aus d. Monatsberichten der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 17. *Febr.* 1868.

Wenn man eine Klangscheibe oder eine Membran statt mit staubfreiem Sand mit Lycopodium oder einem anderen leichten Pulver bestreut, so bilden sich auf der Platte während des Tönens Figuren, die von den gewöhnlichen Chladni'schen Klangfiguren verschieden und dadurch characterisirt sind, dafs der Staub, statt an den Knoten, an den Vibrationscentren angehäuft wird. Diese schon von Chladni[1])

1) Chladni, Akustik, S. 120. Leipzig 1802.

Digitized by Google

beiläufig beobachteten, dann von Savart [1]) ausführlich behandelten Staubfiguren rühren, wie Faraday [2]) mit Evidenz bewiesen, von Luftströmen her, die sich in Folge der Schwingungen über der Platte oder Membran bilden, und zunächst über der Platte stets von den Knoten zu den Vibrationscentren gerichtet sind.

Um die Intensität der Luftströme zu vergrößern und die Erscheinungen dem Auge sichtbar zu machen, bedeckte Faraday eine schwingende Membran mit einer Glimmer- oder Glasscheibe, so daſs zwischen dieser und der Membran nur eine dünne Luftschicht war. Er fand, daſs nun der Staub sehr stark bewegt wurde, und daſs derselbe außerdem noch eigenthümliche Rippung zeige [3]).

Faraday glaubte durch Bedeckung mit der Glimmer- oder Glasscheibe nur erreicht zu haben, daſs die Luftströme direct an der tönenden Membran von den Knoten zu den Vibrationscentren, an der bedeckenden Scheibe aber in umgekehrter Richtung von den Vibrationscentren zu den Knoten zurückgingen. Die Rippung, die er ebenfalls durch diese Ströme hervorgebracht glaubte, und die er eine sehr interessante Erscheinung nennt, verfolgte er nicht weiter.

Es scheint indeſs von vornherein nicht unmöglich, daſs die Luft zwischen der Membran und Glasscheibe sich auch noch auf andere Weise als durch Strömung, die an der Membran hin-, an der bedeckenden Platte zurückgeht, dem Zwange anpassen kann, der durch die tönende Membran auf sie ausgeübt wird, und es läſst sich in der That zeigen, daſs in der begränzten Luftschicht jene Luftströme nicht existiren, sondern eine *stehende Schwingung der Luftplatte* eintritt.

Diese stehenden Schwingungen können sehr bestimmte und gut characterisirte Staubfiguren bilden, aus denen die Schwingungsform der Luft in jedem einzelnen Fall ersichtlich ist.

1) *Ann. de chim. et de physique XXXVI.*
2) *Phil. Trans.* 1831. Pogg. Ann. XXVI.
3) Pogg. Ann. XXVI, S. 206.

Digitized by Google

Zur Erzeugung der Staubfiguren ist es nur nöthig, den Versuch von Faraday dahin abzuändern, dafs man den Staub nicht auf die schwingende Membran, sondern auf die ruhende Scheibe streut, und zu dem Ende die Membran nicht unter einer bedeckenden Platte, sondern dicht über einer ruhenden, mit Pulver bestreuten Platte schwingen läfst[1]). Ganz allgemein kann man beobachten, dafs, wenn ein fester ebener Körper, z. B. ein Stab, eine Membran, eine feste Klangscheibe dicht über einer ruhenden mit Pulver bestreuten Platte in Schwingung versetzt wird, das Pulver auf der ruhenden Platte eine regelmäfsige Klangfigur bildet. Da die untere Platte durchaus nicht schwingt, so können die erzeugten Klangfiguren nur von Schwingungen der Luft herrühren. Für die Klangfiguren benutzt man am besten ein recht leicht bewegliches Pulver, wie Kieselsäure, recht feine Tonerde, oder Korkfeilicht. Letztere Substanz ist sehr geeignet, weil sie wenig hygroscopisch ist und in Folge dessen nicht so stark wie die Kieselsäure zusammenballt. Um die Klangfiguren zu fixiren, kann man dieselben leicht auf eine einfache Weise photographiren, oder auf einen Bogen schwarzes Papier, der nicht zu stark mit Gummi bestrichen ist, abdrücken.

Die erhaltenen Klangfiguren, sey es nun unter einer tönenden festen Klangscheibe, einer Membran oder einem transversal tönenden Stabe, unterscheiden sich von den Chladni'schen Klangfiguren wesentlich und sind denen ähnlicher, die der Verfasser früher in tönenden cylindrischen Luftsäulen beobachtet hat. An einzelnen Stellen bleibt der

1) An einen festen Stativ, bestehend aus einem verticalen Ständer, ist ein horizontaler Arm befestigt, der am äufseren Ende etwa 1 Zoll langen nach unten gehenden Metallansatz trägt. An diesen wird horizontal von unten mit einer wenig vorstehenden Schraube die Klangscheibe, am Besten eine quadratische, befestigt. Vertical unter derselben befindet sich ein Tischchen, welches genau horizontal auf- und abgeschraubt werden kann. Auf dieses wird eine Glasplatte gelegt, auf der die Staubfigur entstehen soll, und dann werden durch Heben oder Senken des Tischchens die Glasplatte und Klangscheibe in geeigneten Abstand von einander gebracht. (1870.)

Digitized by Google

Staub ruhen, an anderen bildet er sehr gleichmäfsige Rippungen, die um jene Ruhepunkte entweder in geschlossenen Curven angeordnet sind, oder den Punkten der Ruhe ihre convexe Seite zukehrend, diese Punkte einschliefsen, wie 4 Hyperbeläste den Raum zwischen ihnen. Während des Tönens der oberen Scheibe bilden die Rippungen gewissermafsen aufrechtstehende Membranen, wie der Verfasser sie früher in Orgelpfeifen beobachtet und beschrieben. Ganz dieselben Klangfiguren auf der ruhenden Platte erhält man, wenn sich statt Luft, Wasser oder eine andere tropfbare Flüssigkeit zwischen den Platten befindet. Als Pulver ist bei Flüssigkeiten freilich eine schwerere Substanz als Korkfeilicht, z. B. nicht allzu grober Sand anzuwenden.

Um die Versuche in Flüssigkeiten anzustellen, legt man auf den Boden eines mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Gefäfses eine Glasplatte, auf die das Pulver gestreut wird, und setzt auf diese die Klangscheibe, an die 3 oder 4 Korkstücke an solche Stellen geleimt sind, an denen Knoten entstehen sollen. Die Klangscheibe wird alsdann durch Reiben eines auf dieselben gekitteten Stäbchens in transversale Schwingungen versetzt.

Vergleicht man die Staubfiguren auf der ruhenden Platte[1]), sowohl die in der Luft wie die in der Flüssigkeit erzeugten, mit den Chladni'schen Knotenlinien, die sich auf der tönenden Platte durch das Tönen in jedem einzelnen Fall bilden, so erkennt man eine eigenthümliche Abhängigkeit der Luft- oder Flüssigkeitsfigur von der Form der Knotenlinien der tönenden Scheibe. Da wo sich auf der tönenden Scheibe eine Knotenlinie befindet, haben sich parallel dieser auf der ruhenden Scheibe jene bereits erwähnten Rippungen gebildet. Unter den Vibrationscentren der tönenden Platte ist der Staub dagegen in Ruhe geblieben, ebenso unter den Stellen, an denen sich auf der tönenden Scheibe 2 Knoten-

1) Da Herr Vierth einige Zeichnungen solcher Klangfiguren gegeben hat, die mit dem von mir erhaltenen übereinstimmend sind, so unterlasse ich es Zeichnungen beizufügen, und verweise auf die des Herrn Vierth. (1870).

Digitized by Google

linien schneiden. Da der Verfasser in früheren Arbeiten gezeigt, dafs jene Rippungen immer senkrecht auf die Richtung der Schwingungen des Mediums sind, so würde sich aus der Form der erhaltenen Staubfiguren, wenn man wie gewöhnlich annimmt, dafs die stehenden Schwingungen der Luft stets longitudinal sind, ergeben, dafs die Schwingung der Luft oder Flüssigkeitsplatte, die zwischen der tönenden und ruhenden Scheibe eingeschlossen ist, in der Weise stattfindet, dafs unter den Vibrationscentren und den Durchschnitten zweier Knotenlinien der erregenden Platte, Knotenstellen, also Punkte der wechselnden Dichtigkeit; unter den Knotenlinien dagegen eine Bewegung der Luft oder Flüssigkeit senkrecht zu jenen Knotenlinien herrscht, also Bäuche sich befinden.

Schon der Umstand, dafs es auf die angegebene Weise demnach sehr leicht wäre, Longitudinal-Schwingungen in Flüssigkeiten und sogar in einigermaafsen zähen Flüssigkeiten, zu erzeugen, mufs es indessen sehr zweifelhaft machen, dafs man es bei den Versuchen mit eigentlichen Longitudinal- (Verdichtungs- und Verdünnungs-) Schwingungen zu thun hat. Eine genauere Untersuchung hat denn in der That ergeben, dafs jene Staubfiguren wohl stehenden Schwingungen zugehören, indefs Schwingungen der Art, dafs man dieselben, selbst bei den Luftplatten viel mehr transversale, als longitudinale nennen mufs, wie sich aus Folgendem ergiebt.

In einer mit Wasser gefüllten Wellenrinne, um diesen Ausdruck der Gebrüder Weber zu benutzen, kann man auf mannigfache Weise stehende Wellen des Wassers erzeugen durch periodische Einwirkungen auf eine Stelle des Wassers. Man würde aber auch stehende Wellen bilden können, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen die Wellenrinne möglichst ausfüllenden Stab brächte, den man in transversalen Schwingungen versetzt. Nach den Untersuchungen der Gebrüder Weber bewegt sich in den transversalen Wasserwellen an einem Bauch ein Theilchen vertical auf und nieder, an einem Knoten horizontal hin

Digitized by Google

und her. Streut man nun unter den tönenden Stab auf den Boden der Wellenrinne etwas Sand, so können die auf- und abgehenden Bewegungen an den Bäuchen diesen nicht afficiren, die horizontalen Bewegungen an den Knoten ordnen den Sand dagegen in jene öfter besprochene Querrippungen.

Nun ist klar, dafs, auch wenn das Wasser nicht in einer Wellenrinne enthalten ist, welche die Form des tönenden Stabes hat, sondern man in einem gröfseren Gefäfs einen Stab dicht über dem Boden unter Wasser schwingen läfst, das Wasser zwischen Boden und Stab in ähnliche Transversal-Schwingungen gerathen wird, die nur dadurch, dafs dem Wasser auch nach den Seiten freie Bewegung gestattet ist, dahin modificirt werden, dafs sich nicht unter den Knoten, sondern auch nach den Seiten hin die Theilchen hin- und herbewegen. Nimmt man sodann statt eines Stabes eine Chladni'sche Klangscheibe, so mufs dasselbe stattfinden. Unter den Vibrationscentren oder Bäuchen der Platte werden sich die Wassertheilchen vertical bewegen, unter den Knotenlinien horizontal und zwar senkrecht zu diesen. Nur diese letzteren Bewegungen können eingestreuten Sand bewegen und in jene den Knotenlinien parallelen Rippungen ordnen.

Unter einer im Wasser nahe über einer festen Platte tönenden Scheibe bildet sich also eine stehende transversale Schwingung des Wassers, deren Bild eingestreuter Sand in der Weise liefert, dafs die Rippungen des Sandes die Stellen der horizontalen Bewegung, oder die Knotenlinien anzeigen.

Genau dasselbe, was für tropfbare Flüssigkeiten gilt, gilt für die elastisch-flüssigen.

Die zwischen den beiden Platten befindliche Luft wird in dieselben Schwingungen versetzt, wie das Wasser. Wir haben zwischen den Platten also eigentlich transversale Schwingungen der Luft[1]). Dieselben hängen genau so von

1) Indem die Oberfläche der Luftplatte eine periodische Formveränderung erleidet. (1870).

Digitized by Google

der Schwingungsform der tönenden Platte ab, wie die des Wassers. Ist die Luftplatte an den Seiten nicht geschlossen, sondern offen, so wird auch bei der Luft die Schwingung an den Rändern etwas modificirt.

Ob bei der Luft, besonders wenn die Luftplatte nicht sehr dünn, unter den Vibrationscentren der tönenden Platte aufser der auf- und abgehenden Bewegung der Luft Dichtigkeitsveränderungen, wie bei den Longitudinal-Schwingungen, wenn auch nur in geringerem Maafse eintreten, bleibe dahingestellt.

Dafs endlich auch unter den Stellen, an denen sich auf der tönenden Scheibe zwei Knotenlinien schneiden, der Staub in Ruhe bleibt, ist ohne Weiteres klar, da hier die Luft weder eine horizontale noch eine verticale Bewegung haben kann, wie sich aus einfacher Betrachtung der Schwingungsphasen in den vier Quadranten, die durch die sich schneidenden Knotenlinien gebildet werden, ergiebt[1]).

X. *Ueber elastische Schwingungen; von Dr. J. J. Müller.*

(Aus d. Berichten d. K. Sächs. Gesellschaft d. Wiss. 1870, von Hrn. Verf. mitgetheilt.)

In seinen Untersuchungen über elastische Schwingungen macht Hr. W. Weber wiederholt darauf aufmerksam, dafs für jeden schwingenden Körper die Tonhöhe sich mit der Amplitude ändert. Für die Longitudinalschwingungen hebt er insbesondere ein gleichzeitiges Wachsen beider Gröfsen

1) Cf. hierzu die Bemerkungen die ich in der Abhandlung »Ueber die Schwingungen der Luftplatten« (Diese Annalen Bd. CXXXVII S. 464) gemacht habe. Aus Versehen sind in der Figur 14, die dort citirt ist, die Zeichen + und —, die im Text erwähnt worden, weggeblieben. (1870).

Digitized by Google

hervor. Diese Thatsache läfst sich auch dahin fassen, dafs mit der lebendigen Kraft der elastischen Schwingungen die Geschwindigkeit ihrer Verbreitung wächst. — Neuerdings hat Hr. Regnault in seinen Untersuchungen über die Fortpflanzung des Schalles die directe Bestätigung dieses Satzes geliefert. Er beobachtete bei Gasen ein Wachsen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei wachsender Schallstärke, ein Resultat, welches sich sofort auch so ausdrücken läfst, dafs die Wellenlänge mit der Amplitude wächst. Versuche für die unmittelbare Bestätigung dieses Satzes, die Hr. Kundt anstellte, ergaben aber ein negatives Resultat.

Eine Modification der Klangfiguren in Röhren, welche wie in den Kundt'schen Versuchen auf den Ton eines Stabes resoniren, ermöglicht eine Entscheidung dieser Frage für Longitudinalschwingungen sowohl gasförmiger als fester Körper. Führt man das Lycopodium in einem linearen Streifen in das Wellenrohr und bringt, während derselbe etwas seitlich von der tiefsten Linie liegt, den Glasstab zum Tönen, so entstehen auf der einen Seite regelmäfsige Ausbuchtungen, alle aus Querrippen des Lycopodium gebildet, die sich wie Ordinaten in periodisch variirender Länge bald merklich senkrecht, bald leicht geneigt über dem linearen Streifen erheben. Ihre Ausbildung hängt ab von der Länge, Intensität und Schwingungsform der stehenden Welle und ihre Aenderungen gestatten daher Schlüsse auf Aenderungen jeder dieser Variabelen. — Bei der Erzeugung eines zweiten Systems auf der anderen Seite des Streifens bleibt das erste erhalten, vorausgesetzt, dafs die Intensität des Tones nicht eine zu grofse war. Aenderungen der Wellenlänge erscheinen dann in der relativen Verschiebung beider Figurensysteme in der Nähe des schwingenden Stabendes mit der Anzahl der vorhandenen Wellen multiplicirt. Diefs ermöglicht es, Aenderungen von unter 0,0001 der Wellenlänge mit Sicherheit zu erkennen.

Mit Hülfe dieser Methode liefs sich zunächst entscheiden, ob das Tönen des Stabes selber einen Einfluſs auf die Fortpflanzung der elastischen Schwingungen in ihm habe.

Digitized by Google

Bei gleichem Ort des schwingenden Stabendes im Wellenrohr und gleicher Schallstärke brauchte zwischen zwei Versuchen der Stab nur in intensives Tönen versetzt zu seyn. Der zweite Versuch, unmittelbar nach diesem Tönen angestellt, lieferte im Wellenrohr eine kleinere Wellenlänge, was einer Steigerung der Tonhöhe und somit einem Wachsen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Stabe entspricht. Die Erscheinung, die ich die schwingende Nachwirkung nennen will, wächst mit der Stärke und Dauer des vorangegangenen Tönens und nimmt mit wachsender Zeit nach demselben ab. Zwei Secunden nach einem intensiven, durch Reiben erzeugten Tönen während einer halben Minute stellte sich die Aenderung der halben Wellenlänge, aus fünf symmetrisch zum Ende der 25. Halbwelle gelegenen Verschiebungen bestimmt, zu $0{,}321^{mm}$ heraus; die directe Messung der Halbwellen ergab die Werthe 51,46 und $51{,}07^{mm}$.

Wird bei gleicher Stärke der Stabschwingung und unter Elimination der schwingenden Nachwirkung die Stärke der Luftschwingung variirt durch Aenderung des Ortes, den das Stabende im Wellenrohr hat, so entspricht dem Maximum der Resonanz, wobei das Stabende in der Mitte eines Bauches liegt, die gröfsere Wellenlänge; dem Minimum, wo es in einem Knoten liegt, eine kleinere. Mit der Amplitude wächst also für die Luft die Länge der Welle. Beispielsweise ergab sich die Aenderung, in analoger Weise wie oben aus den zur 40. Halbwelle symmetrischen Verschiebungen bestimmt, zu $0{,}120^{mm}$; die directen Messungen der Halbwellen ergaben die Werthe $32{,}33^{mm}$ und $32{,}05^{mm}$.

Wird endlich, während das Stabende constant denselben Ort im Wellenrohr (Knoten) einnimmt und wieder die Nachwirknng ausgeschlossen ist, die Stärke der Schwingung des Stabes durch verschieden starkes Reiben variirt, so entspricht den stärkeren Schwingungen eine kleinere Wellenlänge im Wellenrohr. Diefs kann nur auf einer Steigerung der Tonhöhe, also einem Wachsen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Stabe beruhen. Aus den Verschiebungen bestimmt, ergab sich so eine Aenderung der Halbwelle von

Digitized by Google

0,89^{mm}; während die directen Messungen für die Halbwellen 51,38 und 51,00 herausstellten.

Das Interesse, das die Ausdehnung dieser Versuche über den Zusammenhang zwischen Wellenlänge, Amplitude und Schwingungszahl auf die Querschwingungen und speciell auf die des Lichtes besitzt, liegt auf der Hand. Bei den Querschwingungen der ponderablen Massen hoffe ich mit Hülfe der Lissajous'schen Methode durch die zeitliche Bestimmung der Periode des Ueberganges, den die Figuren erleiden, die Frage zur Beantwortung zu bringen. Beim Licht findet sich in der Interferenz bei grofsen Phasendifferenzen (Fizeau) ein Mittel für die Entscheidung. Einen auf diesem Principe construirten Apparat werde ich in der nächsten Zeit aus dem optischen Institute des Hr. Schröder in Hamburg erhalten. Die Resultate dieser Versuche werde ich mir erlauben, in einer ausführlichen Mittheilung, für die ich mir auch die theoretische Behandlung der Relationen vorbehalte, der Königl. Gesellschaft vorzulegen.

Leipzig, März 1870.

XI. *Leclanché's Braunstein-Elemente; von J. Müller.*

In neuerer Zeit werden Leclanché's galvanische Braunsteinelemente vielfach empfohlen, ohne dafs bis jetzt genauere Angaben über die Constanten derselben publicirt worden wären, was mich veranlafst einige Versuche mit demselben zu machen.

Die Einrichtung dieser Elemente ist bekanntlich folgende: Eine Platte oder vielmehr ein Stab von Gaskohle ist in einen porösen Thoncylinder eingesetzt und der noch übrige Raum mit einem Gemenge von mindestens erbsengrofsen Stücken von Braunstein (Pyrolusit, Manganhyperoxyd) und

Digitized by Google

einem gleichen Volumen ebensolcher Stücke von Gaskohle ausgefüllt. Der so bereitete Thoncylinder wird in ein weites mit concentrirter Salmiaklösung gefülltes Glasgefäfs eingesetzt, in welches ein amalgamirter Zinkstab eintaucht.

Um die Constanten dieser Combination zu bestimmen wandte ich die Ohm'sche Methode an. Drei Leclanché'sche Becher zu einem Plattenpaar vereinigt gaben an einer Tangentenbussole, deren Reductionsfactor 74 beträgt, einen Ausschlag von 13°, als die Tangentenbussole mit dem Rheometer nur durch kurze dicke Kupferdrähte verbunden war. Dieser Ausschlag sank auf 5,1° nachdem noch eine Siemens'sche Widerstandseinheit in den Schliefsungsbogen eingeschaltet worden war. Daraus ergiebt sich für die *elektromotorische Kraft* eines Leclanché'schen Elementes der Werth

$$e = 10{,}76$$

und für den wesentlichen Leitungswiderstand *eines* Bechers

$$r = 1{,}89$$

wenn man nach Waltenhofen's Vorschlag als Einheit der Stromstärke denjenigen Strom annimmt, welcher in 1 Minute 1 Kubikcentimeter Knallgas liefert, als Einheit des Widerstandes aber die Siemens'sche Einheit (den Leitungswiderstand einer Quecksilbersäule von 1 Meter Länge und 1□ Millimeter Querschnitt).

Mit Zugrundlegung derselben Einheit ist die elektromotorische Kraft eines Bunsen'schen Bechers gleich 21, und des Daniell'schen gleich 12; die elektromotorische Kraft eines Leclanché'schen Bechers wäre demnach nur 0,896, von der eines Daniell'schen, während sie nach Leclanché's Bestimmungen[1]) 1,38mal so grofs seyn soll als die eines Daniell'schen Bechers.

Dieser Unterschied (1,38 gegen 0,896) läfst sich leicht erklären. Ohne galvanische Polarisation müfste die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes gleich der eines Bunsen'schen Bechers seyn (Vergl. mein Lehrbuch d. Physik 7. Aufl. 2. Thl. S. 263). Die Stärke der galvanischen Pola-

1) Dingler's polytechn. Journal, 188 Bd. S. 97.

Digitized by Google

risation hängt aber ab von der Stärke des Stromes, welchen der Becher liefert, also von der Gröfse des Leitungswiderstandes, welcher im Schliefsungsbogen eingeschaltet ist. Bei meinen Versuchen war dieser Leitungswiderstand sehr gering, defshalb eine starke Polarisation, während bei den Versuchen Leclanché's kein so starker Strom zu Stande kam, die elektromotorische Kraft des Bechers also auch nicht so stark geschwächt ward, wie bei meinen Versuchen.

Leclanché fand den Leitungswiderstand eines Braunsteinbechers von mittlerer Gröfse (Thonzelle von 15^{cm} Höhe und 6^{cm} Durchmesser) gleich 550, als Einheit des Leitungswiderstandes einen Eisendraht von 4^{mm} Durchmesser und 1 Meter Länge nehmend. Auf die Siemens'sche Einheit reducirt, ist dieser Widerstand

$$r = n \frac{l}{\pi r^2} = 1{,}4,$$

wenn man für n den specifischen Leitungswiderstand des Eisens auf Quecksilber bezogen, also 0,12, und ferner $l = 550$, $r = 4$ setzt, während ich $r = 1{,}89$ gefunden hatte. Die Becher mit denen Leclanché experimentirte, waren also wohl etwas gröfser als die meinigen.

Es kam mir nun darauf an, womöglich die Rolle zu ermitteln, welche hier der Braunstein spielt. Leclanché spricht sich darüber nur sehr ungenügend aus, indem er sagt (siehe den bereits citirten Aufsatz in Dingler's Journal), dafs der Braunstein das Wasserstoffgas rasch und gleichförmig absorbire. — Soll damit gesagt seyn, dafs der an der negativen Polplatte entstehende Wasserstoff alsbald oxydirt werde, so ist diese Behauptung offenbar unrichtig, indem für diesen Fall die galvanische Polarisation ganz fortfallen, also die elektromotorische Kraft des Bechers gleich 2!, d. h. gleich der eines Bunsen'schen Bechers seyn müfste. Ob aber der Braunstein überhaupt einen Einfluſs auf die elektromotorische Kraft habe, läfst sich nur entscheiden, wenn man einen Becher untersucht, der ganz construirt ist, wie ein Leclanché'scher, nur mit dem Unterschied, dafs

Digitized by Google

das Gemenge von Braunstein und Kohlenstücken nur durch Kohlenstücke (ohne Braunstein) ersetzt ist. Für einen solchen Becher fand ich die elektromotorische Kraft

$$e' = 6{,}16,$$

also doch namhaft geringer als die elektromotorische Kraft eines Braunsteinbechers. Die galvanische Polarisation wird also dadurch, dafs die Kohlenplatte theilweise mit Braunstein umgeben ist, allerdings nicht ganz aufgehoben, aber doch merklich verringert; es findet also offenbar eine Sauerstoffabgabe von Seiten des Braunsteins statt, wenn dieselbe auch nicht hinreicht, allen durch den Strom ausgeschiedenen Wasserstoff zu oxydiren. Damit stimmt auch die Erfahrung überein, dafs in Leclanché'schen Bechern, welche längere Zeit in Gebrauch waren, der Braunstein seine Wirksamkeit verloren hat.

Freiburg im März 1870.

XII. *Ueber das Vorkommen der Augitsubstanz in den Meteoriten; von C. Rammelsberg.*

Zwei Silikate sind es vorzugsweise, welche in der Masse der Meteoriten häufig wiederkehren, die *Olivinsubstanz* und die *Augitsubstanz*, oder das Singulosilikat und das Bisilikat, gleichsam die Vertreter dieser beiden Hauptreihen der Silikate, und in der Mischung der terrestrischen Gesteine von gleich hervorragender Bedeutung.

Der meteorische *Olivin* ist gleich dem terrestrischen stets eine isomorphe Mischung von Mg^2SiO^4 und Fe^2SiO^4, und stimmt mit jenem öfter vollkommen überein. Er bildet gewisse Meteoriten ganz oder doch gröfstentheils, wie Chassigny und die kohlehaltigen von Alais, Cold Bockkeveld, Kaba, Orgueil, er erscheint rein und krystallisirt in den Höhlungen des Meteoreisens der Pallasite, und neben Augitsubstanz und Meteoreisen in den Mesosideriten, er ist ein immer wiederkehrender Gemengtheil der Chondrite,

Digitized by Google

welche wohl aus den nämlichen Mineralien bestehen, oft aber auch ein Thonerdesilikat einschliefsen; er bildet endlich mit Augitsubstanz und Anorthit die Masse der Howardite.

Der Olivin hat in allen Fällen eine sehr einfache Zusammensetzung, nämlich

$Fe^2 SiO^4 + 8Mg^2 SiO^4$. Pallasmasse.
$Fe^2 SiO^4 + 4Mg^2 SiO^4$. Atacama Brahin.
$Fe^2 SiO^4 + 3Mg^2 SiO^4$. Hainholz.
$Fe^2 SiO^4 + 2Mg^2 SiO^4$. Chassignit.
$2Fe^2 SiO^4 + 3Mg^2 SiO^4$. Shalka.

In dem Olivin der Chondrite kehren für das Magnesiasilikat dieselben Zahlen wieder.

Seine Krystallform ist durch die schönen Arbeiten G. Rose's[1]) längst bekannt.

Demselben Forscher verdanken wir auch die erste Kenntnifs vom Vorkommen des *Augits*, indem er die Krystalle desselben aus dem Eukrit von Juvinas mafs, welche in ihrer Form dem Augit der Basalte und Laven vollkommen gleich sind.

Aber hierauf hat sich auch lange Zeit jene Kenntnifs beschränkt, und erst ganz neuerlich ist darin ein grofser Fortschritt geschehen, den wir V. v. Lang und Maskelyne verdanken. Dadurch hat sich gezeigt, dafs es Meteoriten giebt, welche ganz oder fast ganz aus Augitsubstanz bestehen, (Manegaum und die Steine von Busti und von Bisphoville); dafs krystallisirte Augitsubstanz ebenso die Höhlungen von Meteoreisen ausfüllt, wie diefs in den Pallasiten der Olivin thut, für welchen sie anfangs gehalten wurde. In den Mesosideriten, Eukriten und Howarditen ist sie ein wesentlicher Gemengtheil, und ihr beständiges Vorkommen in den Chondriten, bis jetzt zwar nur aus der Zusammensetzung geschlossen, wird hoffentlich auch mineralogisch sich beweisen lassen.

Von grofsem Interesse ist der Vergleich der in Meteoriten vorkommenden Glieder der Augitgruppe mit denen unserer Erde. Krystallographischen und optischen Unter-

1) Diese Ann. Bd. 4, S. 173 und Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten. Abh. d. Berl. Akad. 1868.

Digitized by Google

suchungen gemäfs sind dieselben, obwohl sie eine Gruppe *isomorpher Bisilikate* darstellen, theils zwei- und eingliedrig, theils eingliedrig, theils zweigliedrig, und Des Cloizeaux hat aus dem optischen Verhalten der kalkfreien nur Magnesia oder Magnesia und Eisenoxydul enthaltenden Glieder (Enstatit, Broncit, Hypersthen) gefolgert, dafs diese zweigliedrig seyn müssen. Nun kennen wir aber diese in Gesteinen eingewachsenen Mineralien nur in Massen, welche von ihren Spaltungsflächen begränzt werden.

Werner's *Paulit* oder Hauy's *Hypersthen* ist ein Gemengtheil des Hypersthenits oder Hyperits; *Broncit* aber nannte Karsten das in Olivin- oder Serpentinmassen vorkommende Mineral, zu dem auch Kenngott's *Enstatit* aus mährischem Serpentin gehört. Im Wesentlichen sind sie alle Mischungen von $Mg\,Si\,O^3$ mit mehr oder weniger $Fe\,Si\,O^3$, aber es scheint zweckmäfsig, für die reine Grundverbindung $Mg\,Si\,O^3$ (welche Ebelmen künstlich dargestellt hat), die in den Meteoriten jetzt nachgewiesen ist, den Namen Enstatit zu reserviren.

Die terrestrischen Vorkommnisse aller dieser Mineralien stehen an Reinheit und Frische den meteorischen sehr nach. Diefs sieht man schon an dem sogenannten Enstatit Kenngott's, welcher 2 Proc. *Wasser* enthält, deshalb auch etwas zu wenig Basen gegeben hat, (Sauerstoff = 0,97 : 2) und gegen 1 At. Fe etwa 23 At. Mg führt. Hauer's Analyse dieses Minerals führt eigentlich zu dem Ausdruck

$$\left\{\begin{matrix} 36\,R\,Si\,O^3 \\ Al\,O^3 \end{matrix}\right\}.$$

In den *Bronciten* werden $\frac{1}{4}$ bis über 4 Proc. Wasser, und 0 — 4 Proc. Thonerde angegeben. Sieht man lediglich auf das Verhältnifs von Fe und Mg, so ist deren Atomverhältnifs

in dem Broncit von

= 1 : 11 Leiperville
1 : 8 M. Brésouars. Marburg.
1 : 6 Ultenthal. Steiermark. Pyrenäen (A. Lherzolith)
1 : 5 Grönland. Texas
1 : 4 Kraubat. Wurlitz.

Digitized by Google

In den *Hypersthenen* wächst der Eisengehalt; aber abgesehen von dem gleichfalls nie mangelnden Wasser, finden wir immer etwas Kalk, und öfter grofse Mengen Thonerde. Jenes Verhältnifs von Fe : Mg ist hier:

= 1 : 3 Farsund. Paulsinsel (Remelé)
1 : 2,5 Ettersberg.
1 : 2 Paulsinsel (Damour).

Man mufs diese Verhältnisse im Auge behalten, weil sie deutlich zeigen, dafs von chemischer Seite keine bestimmte Gränze zwischen Broncit und Hypersthen sich ziehen läfst. Geben nun Struktur und optisches Verhalten Veranlassung, sie zu trennen?

Dafs kleine Differenzen in der Spaltbarkeit nach dem rhombischen (Augit-) Prisma und seinen Abstumpfungs- (Hexaïd-) flächen nichts beweisen, giebt Des Cloizeaux zu, der den mährischen Enstatit mit dem eisenreicheren Broncit vereinigt, obgleich die vollkommene Spaltbarkeit bei jenem nach den Flächen des rhombischen Prismas, bei diesem nach der Abstumpfung der scharfen Kante geht. Hypersthen ist aber in dieser Beziehung dem Broncit durchaus gleich.

Optisch fallen der mährische Enstatit und die Broncite (Leiperville, Kupferberg, Grönland) ganz zusammen. Und wenn bei den geprüften Hypersthenen (Paulsinsel, Finnland, Farsund, Norwegen, Penig) die erste Mittellinie negativ ist senkrecht auf der stumpfen Kante des Augitsprismas steht, bei Enstatit und Broncit aber positiv, parallel jener Kante ist, so trennt diefs den Hypersthen doch nicht von jenen, weil ja Des Cloizeaux selbst bewiesen hat, dafs die Lage der Axenebene und der optische Charakter bei dem nämlichen Mineral die entgegengesetzten seyn können [1]).

Wir werden daher die zweigliedrige Augitsubstanz $Mg\,Si\,O^3$ (Enstatit) und ihre Mischungen mit $Fe\,Si\,O^3$ unterscheiden, und letztere

$$n\,Mg\,Si\,O^3 + Fe\,Si\,O^3$$

1) Der meteorische Broncit soll in der That negativ seyn, während der terrestrische positiv ist.

Digitized by Google

Broncit nennen, wenn n gröfser als 3 ist, im Gegentheil aber *Hypersthen*, wobei in allen Fällen die Möglichkeit gegeben ist, dafs RO^3 (AlO^3 oder FeO^3 oder beide) sich an n Mol. des Silikats anfügt.

I. Enstatit in Meteoriten.

G. Rose hat bekanntlich den eigenthümlichen Stein von *Bishopville* in Südcarolina zum Repräsentanten seiner Chladnite gemacht. Seine weifse Hauptmasse ist ein Magnesiasilicat, in welchem Shepard 70,4 Proc., Sartorius einige Proc. weniger Kieselsäure gefunden haben wollten. Als ich vor einigen Jahren Gelegenheit hatte, diesen Meteoriten selbst zu untersuchen [1]), fand ich, dafs seine Masse im Wesentlichen *Magnesiabisilikat*, d. h. Enstatit ist [2]). Dieses Resultat ist seitdem durch eine Analyse von Smith bestätigt worden, welcher 59,97 SiO^2, 39,33 MgO und 0,74 Na^2O gefunden hat. Allerdings ist hie und da ein thonerdehaltiges Silikat beigemengt, welches jedoch kein Anorthit seyn kann.

Auch Daubrée behauptet, der M. von Bishopville gebe durch Schmelzen krystallisirten Enstatit und ein wenig Olivin (der aber nicht nachgewiesen ist), und es ist daher wohl als eine Thatsache zu betrachten, dafs dieser Meteorit gröfstentheils aus $MgSiO^3$ besteht, und Shepard's und Sartorius's Analysen müssen als durchaus unrichtig bezeichnet werden.

Vor kurzem theilte Maskelyne eine höchst interessante Untersuchung über den am 2. December 1852 bei *Busti* in Bengalen gefallenen Stein mit [3]), den er dem Bishopville sehr ähnlich findet. Auch dieser Meteorit besteht seiner Hauptmasse nach aus Enstatit, obwohl die Körner in Farbe und Durchsichtigkeit variiren. Die Winkelmessungen ($a:p = 133^\circ\,35'$, $a:r = 138^\circ\,26'$) entsprechen dem Broncit, die

1) Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1861.

2) Kenngott hat aus meinen Versuchen neben Enstatit auch etwas Labrador und Olivin berechnet.

3) *Proceed. R. Soc. XVIII.*

Digitized by Google

Entscheidung liegt aber in den Analysen der einzelnen Abänderungen:

	a Dunkelgrau, tafelförmig	*b* Weifs, durchscheinend	*c* Grau, halbdurchsichtig
Kieselsäure	57,60	58,44	57,58
Magnesia	40,64	38,94	39,33
Kalk	—	1,68	2,06
Eisenoxydul	1,29	1,06	0,43
Natron	0,90	0,36	0,67
Kali	0,39	0,33	0,57
	100,82	100,81	100,64

Also im Wesentlichen $Mg\,Si\,O^3$ ($60\,Si\,O^2$, $40\,Mg\,O$). Wahrscheinlich gehört das Eisen nicht zum Silikat, sondern ursprünglich vorhandenem Meteoreisen an, und der Kalk ist nach Maskelyne einer lamellaren Einmengung von Augit (wohl auch von Oldhamit, CaS) zuzuschreiben.

Nach einer Mittheilung von Meunier an Haidinger (Wiener Akad. Ber. 1870, Jan.) enthält das Meteoreisen von der Sierra di Deesa bei Santiago in Chile sehr kleine farblose Krystalle, an denen Des Cloizeaux die Winkel in der Horizontalzone des Augits gefunden hat. Da sie farblos, unschmelzbar und unangreifbar durch Säuren sind, könnten sie Enstatit seyn.

II. Broncit in Meteoriten.

Der Umgegend von Johann-Georgenstadt entstammen bekanntlich die Eisenmassen von Breitenbach, Rittersgrün und Steinbach, welche wohl einem und demselben Fall angehören. Das in dem Meteoreisen steckende Silikat wurde bisher allgemein für Olivin gehalten, bis Maskelyne [1]) und V. v. Lang [2]) zeigten, dafs es *Broncit* ist. Nach der Analyse des Ersteren enthält es:

1) *Proceed. R. Soc. XVII.*

2) Wiener Ak. Ber. Bd. 59.

Digitized by Google

Kieselsäure	56,10
Magnesia	30,21
Eisenoxydul	13,58
	99,89.

Es ist eine Mischung

$$\left\{\begin{matrix} 4\,Mg\,Si\,O^3 \\ Fe\,Si\,O^3 \end{matrix}\right\}$$

gleich den Bronciten von Kraubat und Wurlitz. Im Grunde ist dieser Br. schon längst untersucht, nämlich vor mehr als 50 Jahren von Stromeyer, und zwar aus der Eisenmasse von Steinbach (von Jenem irrthümlich als Grimma bezeichnet). Nur war die Analyse nicht ganz richtig, die Kieselsäure scheint unzersetzte Substanz enthalten zu haben, aber das Verhältnifs von Mg und Fe ist ganz so, wie Maskelyne angiebt, und das V. G., nach Letzterem = 3,23, nach Stromeyer = 3,27, spricht unbedingt für meine Behauptung.

Von besonders hohem Werthe aber ist v. Lang's Untersuchung der kleinen aber äufserst flächenreichen Krystalle, welche einen grofsen Aufwand an Mühe und Sorgfalt erfordert haben mufs. Es sind *zweigliedrige* Combinationen, 12 Rhombenoktaëder, 15 Prismen und die drei Hexaïdflächen, welche Lang an ihnen nachgewiesen hat.

Es ist ein seltsamer Zufall, dafs zu derselben Zeit ein anderer nicht minder genauer Beobachter dieselben Krystalle von *terrestrischem* Broncit auffindet. Prof. v. Rath beschreibt im letzten Heft dieser Annalen vom v. J.[1]) kleine Krystalle aus einer glimmerreichen Sanidinbombe der Laacher Seegesteine, die ihm vom P. Wolf zugekommen, und deren Analyse die Mischung

$$2\left\{\begin{matrix} 5\,Mg\,Si\,O^3 \\ 4\,Fe\;\;Si\,O^3 \end{matrix}\right\}$$
$$Al\,O^3$$

ergeben hatte, erkennt ihre nahen Beziehungen zum Hypersthen, glaubt sie aber doch als ein neues Mineral bezeichnen zu müssen, welches er *Amblystegit* nennt. Allein die

1) Bd. 138, S. 529.

Digitized by Google

Messungen dieser Krystalle stimmen mit denen Lang's am meteorischen Broncit vollständig überein, ihre vier Rhombenoktaëder sind an diesem vertreten, und blofs das sehr stumpfe horizontale Prisma ist ihnen allein eigen. So sind wir mit einem Schlage in der Kenntnifs der zweigliedrigen Augite ungemein gefördert, und beide Arbeiten zeugen für die grofse Treue der Beobachtung[1]) auf beiden Seiten.

Um die Formen des meteorischen und des terrestrischen Broncits mit denen des Diopsids etc. vergleichen zu können, stellt man jene so, dafs die kürzere Diagonale des rhombischen Prismas zur Axe b wird, der spitze Winkel von 88° vorn liegt, und bezieht den Diopsid auf nahe rechtwinkliche Axen (die schiefen Endflächen t und $P = a : c : \infty b$). Man hat dann

	$a : b : c$	o
Meteor. Broncit	1,031 : 1 : 1,177	90°
Terrest. »	1,0295 : 1 : 0,587	»
Diopsid	1,052 : 1 : 0,2955	89° 40′.

Broncit und Olivin nähern sich in ihren Formen in der Art, dafs man selbst bei vorläufigen Messungen jenen für Olivin halten könnte. Wenn

$$o = a : b : c \qquad p = a : b : \infty c$$
$$q = b : c : \infty a$$
$$r = a : c : \infty b$$

a, b, c die auf die gleichnamigen Axen sich beziehenden Hexaïdflächen sind, so ist bei

Olivin		Broncit	
$p : p$ an b	= 86° 10′	$p : p$ an a	= 88° 16′
$p : a$	= 136 55	$p : b$	= 135 52
$p : b$	= 133 5	$p : a$	= 134 8
$q : q$ an c	= 80 52	$r : r$ an c	= 82 24
$q : c$	= 130 26	$r : c$	= 131 12
$q : b$	= 139 34	$r : a$	= 138 48

1) Als ich diese Abhandlung Prof. Poggendorff übergab, theilte mir Derselbe mit, dafs Hr. v. Lang dasselbe bereits gefunden und ihm für das noch nicht edirte Februarheft eine darauf bezügliche Notiz übergeben habe.

Digitized by Google

Olivin		Broncit	
$r : r$ an c	$= 77^{\circ}\ 6'$	$q : q$ an c	$= 80^{\circ}\ 42'$
$r : c$	$= 128\ 33$	$q : c$	$= 130\ 21$
$r : a$	$= 141\ 27$	$q : b$	$= 139\ 39$
$o : a$	$= 129\ 9$	$o : b$	$= 127\ 48$
$o : b$	$= 126\ 10$	$o : a$	$= 126\ 29$
$o : c$	$= 120\ 12$	$o : c$	$= 121\ 22$
$o : p$	$= 149\ 48$	$o : p$	$= 148\ 38$
$o : q$	$= 140\ 41$	$o : r$	$= 142\ 12$
$o : r$	$= 143\ 50$	$o : q$	$= 143\ 31.$

Mit Vertauschung der Axen a und b des Broncits würde $a : b : c$ beim

$$\text{Broncit} = 0{,}970 : 1 : 1{,}142$$

während es beim

$$\text{Olivin} = 0{,}935 : 1 : 1{,}173$$

ist. Man könnte fragen: Ist die geometrische Aehnlichkeit der Formen von

$$\dot{M}g\,Si\,O^3 \text{ und } Mg^2\,Si\,O^4$$

zufällig oder nicht?

In den Eisenmeteoriten von Breitenbach (Rittersgrün, Steinbach) ist der Broncit in Meteoreisen eingewachsen. Er bildet aber auch die Substanz von Steinmeteoriten. Aus dem Stein von Manegaum hat Maskelyne einzelne Krystallkörner messen können, welche die Winkel des Broncits gaben. Ihr V. G. ist 3,198. Ihre Analyse und die des ganzen Steins, in welchem etwas Chromeisen steckt, gaben fast dieselben Zahlen, zum Beweise, dafs das Ganze lediglich Broncit ist. Die Masse des Steins von Shalka ist ein Gemenge von Broncit und Olivin, wie ich kürzlich gefunden habe.

Digitized by Google

Manegaum.

	Kryst. Broncit	Ganze Masse
Kieselsäure	55,70	53,63
Magnesia	22,80	23,32
Eisenoxydul	20,54	20,47
Kalk	1,32	1,49
	100,36	$FeCrO^4$ 1,03
		99,94.

Der Broncit von Manegaum ist also

$$\left\{\begin{matrix} 2\,Mg\,Si\,O^3 \\ Fe\,Si\,O^3 \end{matrix}\right\}$$

oder doppelt so reich an Eisen als der im Meteoreisen eingewachsene.

III. Augit in Meteoriten.

Die Masse des Steins von Busti enthält neben Enstatit einen *Kalk-Magnesiaaugit*, der besonders an den Stellen sich angehäuft hat, wo die braunen kugeligen Concretionen des Calciumsulfurets liegen. An den kleinen Körnern gelang es Maskelyne einzelne Flächen zu finden und durch Messungen die Augitform zu constatiren, gleichwie ihr optisches Verhalten mit dem Diopsid stimmte. Das Mittel zweier Analysen war:

Kieselsäure	55,49
Magnesia	23,33
Kalk	19,98
Eisenoxydul	0,48
Natron	0,55
	99,83.

Dieser Augit ist also

$$\left\{\begin{matrix} 5\,Mg\,Si\,O^3 \\ 3\,Ca\,Si\,O^3 \end{matrix}\right\} \text{ oder vielleicht } \left\{\begin{matrix} 3\,Mg\,Si\,O^3 \\ 2\,Ca\,Si\,O^3 \end{matrix}\right\}$$

da kleine Partikel Enstatit lamellar eingemengt sind.

Von diesem Augit unterscheidet sich derjenige der *Eukrite*, welcher dunkelbraun und undurchsichtig ist, durch einen wesentlichen Eisengehalt. Meine Analysen der Steine

Digitized by Google

von Juvinas und von Stannern lassen erkennen, dafs es die Mischung

$$\left\{\begin{matrix} 4\,Fe\,Si\,O^3 \\ 2\,Mg\,Si\,O^3 \\ Ca\,Si\,O^3 \end{matrix}\right\}$$

ist, und selbst Smith's unvollständige Analyse des Steins von Petersburg (Tenesseé) führt zu demselben Resultat.

Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs auch in den Howarditen und Chladniten die Augitsubstanz ein wesentlicher Gemengtheil ist, allein bis jetzt fehlt noch der mineralogische Nachweis. In dem Stein von Luotolaks kann man aus Arppe's Analyse die Existenz von Broncit

$$\left\{\begin{matrix} Mg\,Si\,O^3 \\ Fe\,Si\,O^3 \end{matrix}\right\}$$

neben Olivin und Anorthit sehr leicht folgern.

XIII. *Der Meteorit von Lodran; von G. Tschermak.*

(Auszug aus d. Sitzungsberichten d. Wiener Akad. vom Hrn. Verfasser übersandt.)

Der Güte des Hrn. T. Oldham in Calcutta verdanke ich ein Stück des merkwürdigen Meteorsteines, welcher am 1. October 1868 bei Lodran nächst Mooltan in Indien niederfiel. Dieser Meteorit ist im Bruche körnig. Seine Gemengtheile sind zum Theil krystallisirt und schon durch die Farbe unterscheidbar. Die constituirenden Mineralien sind: Nickeleisen, Olivin, Broncit, Magnetkies, Chromit, abgesehen von mikroskopischen Einschlüssen. Das Nickeleisen bildet ein feines Netz, worin einzelne Krystalle oder Aggregate der übrigen Mineralien eingeschlossen sind. Zur Analyse wurden 197,8 Mgr. verwendet, welche lieferten:

Digitized by Google

Eisen	169,0	Mgr.	oder	85,44	Proc.
Nickel	25,3	»	»	12,79	»
Magnesia	0,5	»	»	0,25	»
Rückstand	1,6	»	»	0,81	»
	196,4			99,29	»

Der Rückstand enthielt Kieselsäure, Chrom, Eisen. Der Olivin bildet Krystalle von blaugrauer oder blauer Färbung, die bis 2^{mm} lang sind und die Form des basaltischen Olivins zeigen. Prof. v. Lang, welcher die Krystallmessungen gütigst übernahm, beobachtete die Flächen 100, 110, 210, 310, 010, 201 und bestimmte die Winkel:

	beobachtet		berechnet Des Cloizeaux.
100 : 110 =	65° 2′		65° 2′
110 : $\bar{1}$10 =	49 49		49 57
100 : 210 =	46 30	app.	47 2
100 : 310 =	35 30	»	35 36
100 : 201 =	41 0	»	40 27.

Dünne Blättchen aus den Olivinkrystallen angefertigt zeigen parallel 001 wellige Sprünge, welche von einem schwarzen Mineral, das ich für Chromit halte, moosartig besetzt sind. Es scheint demnach, dafs die Olivinkrystalle eine Veränderung erlitten haben. Das Volumgewicht des Olivins wurde zu 3,307 bestimmt. Zur Analyse dienten nur 233,2 Mgr. Das Pulver wurde mit Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Kieselsäure war etwas grau und gab beim weiteren Aufschliefsen mit kohlensaurem Natron und Salpeter noch Chrom, Eisen und Magnesia. Es wurden erhalten:

Magnesia	106,1	Mgr.	oder	45,50	Proc.
Eisenoxydul	28,8	»	»	12,35	»
Kieselsäure	93,6	»	»	40,14	»
Chromoxyd	1,4	»	»	0,60	»
Eisenoxydul	2,8	»	»	1,20	»
Magnesia	1,2	»	»	0,51	»
	233,9			100,30	»

Digitized by Google

In dem durch Salzsäure Unzerlegten war also Chromit und Broncit enthalten.

Der Broncit hat eine pistaciengrüne Färbung und erscheint in Körnern, die oft mit Olivin verwachsen sind, und nicht selten die Flächen Einer Zone erkennen lassen. Ihre Gröfse ist im höchsten Fall 2^{mm}. Beim Zerdrücken ist die Spaltbarkeit nach 100 und 010 zu erkennen. Es wurden die Flächen 100, 320, 110, 230, 130, 010 beobachtet und gemessen die Winkel

	beobachtet	berechnet
100 : 110 =	45° 56′	45° 52′
100 : 230 =	57 15	57 6
100 : 320 =	34 50 app.	34 30
100 : 130 =	71 56 »	72 5
010 : $\bar{1}$10 =	44 0 »	44 8
110 : 010 =	44 6 »	44 8.

Die berechneten Winkel beziehen sich auf die für den Broncit (Enstatit) aus dem Meteoreisen von Breitenbach erhaltenen Zahlen [1]). Auch das optische Verhalten beider Mineralien stimmt überein.

Im Dünnschliffe erkennt man, dafs der Broncit des Meteoriten von Lodran dreierlei Einschlüsse enthält. Der eine Einschlufs besteht aus farblosen Kügelchen, welche das Licht doppelt brechen und öfter eine zwillingsartige Zusammensetzung erkennen lassen. Ihre Menge kann auf die Analyse schon einen Einflufs haben. Aufserdem bemerkt man schwarze Pünktchen (vielleicht Chromit) und haarförmige Körper als Einschlüsse. Die Menge der beiden letzteren ist gering.

Das Volumgewicht des Broncites bestimmte sich zu 3,313. Die Analyse, welche mit 571,3 Mgr. angestellt wurde, gab

1) Diese Annalen Bd. 139, S. 315.

Digitized by Google

Kieselsäure	316,2 Mgr.	oder	55,35 Proc.	
Magnesia	187,7 »	»	32,85	»
Eisenoxydul	69,3 »	»	12,13	»
Thonerde	3,4 »	»	0,60	»
Kalkerde	3,3 »	»	0,58	»
	579,9		101,51.	

Die Kalkerde, welche nicht zur Mischung des Broncites gehört, weist auf eine Beimengung hin. Die mikroskopisch erkannten Kügelchen mögen daher aus einem kalkhaltigen Silicat bestehen, und zwar aus Anorthit.

Der Magnetkies zeigt keine deutlichen Krystallformen.

In Salzsäure gebracht entwickelt er Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Der Chromit bildet schwarze glänzende Krystalle und Körner. Beobachtet wurden die Formen 111, 110, 311 und gemessen:

	beobachtet	berechnet
$11\bar{1} : 111 =$	70° 31′	70° 32′
$011 : 131 =$	31 25	31 29
$131 : 113 =$	50 25	50 29.

Strichpulver, Härte und chemische Reactionen entsprechen dem Chromit.

Bei der ungleichförmigen Mengung läfst sich das Verhältnifs der constituirenden Mineralien nicht durch Untersuchung einer kleinen Quantität bestimmen. Um doch eine beiläufige Zahl zu erhalten, wurden in 600 Mgr. das Nickeleisen sowie der Magnesia- und Eisengehalt des durch Salzsäure zersetzbaren Antheils bestimmt und darnach berechnet:

Nickeleisen	32,5 Proc.
Olivin	28,9 »
Broncit mit Anorthit und Chromit	30,2 »
Magnetkies	7,4 »
	100.

Der Broncit etc. ist aus dem Reste berechnet und es ist dabei noch ungefähr 1 Proc. Anorthit und ebenso viel Chromit anzunehmen.

Digitized by Google

XIV. *Akustische Anziehung und Abstofsung; von Schellbach.*

Zur Vervollständigung der Versuche, welche im vorigen Bande dieser Ann. S. 670 beschrieben worden sind, erlaube mir noch die folgenden mitzutheilen.

Von zwei Glasflaschen, deren jede etwa ein Liter Inhalt hatte, wurde die eine mit Ammoniak, die andere mit Salzsäure gefüllt, so dafs die Flüssigkeit den Boden etwa zwei Centimeter hoch bedeckte. Beide Flaschen waren mit doppelt durchbohrten Korken versehen. In die mit Ammoniak gefüllte wurde aus einem Gasometer durch den Kork ein Glasrohr bis nahe über den Spiegel der Flüssigkeit geführt und ein Strom atmosphärischer Luft aus dem Gasometer eingeleitet. Das Ammoniakgas trat durch ein Verbindungsrohr in die zweite Flasche ein, bildete hier eine Wolke von Salmiak, welche durch ein senkrecht eingeführtes Glasrohr, dessen obere Oeffnung etwa zwei Millimeter betrug, in einem feinen Strome zwei bis drei Decimeter hoch in die Luft emporstieg. Nahe an der Mündung des Ausflufsrohrs stand das früher beschriebene Resonanzkästchen, dessen Gabel in der Secunde 512 einfache Schwingungen machte. Hatte der aufsteigende Gasstrom eine mittlere Geschwindigkeit, so wurde er, sobald die Stimmgabel tönte, in zwei von der Oeffnung aus unter einem Winkel von etwa 30° divergirende fast geradlinige Ströme getheilt, welche in einer verticalen Ebene lagen, die senkrecht auf der Ebene der Mündung des Kästchens stand. Hat der Gasstrom eine gröfsere Geschwindigkeit, so ist der Einfluls der Schallschwingungen zwar sehr sichtbar, aber der Gasstrom erscheint nicht so regelmäfsig gegliedert. Wenn aber der Salmiak nur sehr langsam aufsteigt, dann findet entweder eine schwache Abstofsung oder gröfstentheils auch gar keine deutlich wahrnehmbare Einwirkung der Schallschwingungen statt. Leitet man Wasserstoffgas, Leuchtgas oder Kohlensäure

Digitized by Google

statt der atmosphärischen Luft in das Ammoniak ein, so wird die Erscheinung nicht wesentlich modificirt.

Geht der Salmiak, ehe er aufsteigt, durch eine erhitzte Glaskugel, so bemerkt man zunächst keinen Einfluſs der Wärme: wird aber die Kugel zu stark erhitzt, so wird der Luftstrom unsichtbar, da der Salmiak sublimirt.

Um aber doch den Einfluſs der Wärme untersuchen zu können, so führte ich einen Strom atmosphärischer Luft über rauchende Salpetersäure und lieſs das Gas aus einem Glasrohre austreten, an dessen horizontalen Schenkel eine Kugel angeblasen war. Die aufsteigende salpetrige Säure wurde durch die Schallschwingungen ebenfalls in zwei Ströme gespalten wie der Salmiakstrom, die aber weniger deutlich gesondert erschienen. Wurde aber die Glaskugel erhitzt, dann fand keine deutliche Einwirkung der Schallschwingungen mehr statt. Alle diese Erscheinungen konnten wahrgenommen werden in unmittelbarer Nähe an dem Resonanzkästchen und auch wenn der Gasstrom ein bis zwei Decimeter und selbst noch weiter davon entfernt emporstieg.

Aufser der früher beschriebenen Stimmgabel benutzte ich noch eine zweite, welche 1024 einfache Schwingungen in der Secunde machte und auf ein Resonanzkästchen geschraubt werden konnte. Eine 64 Centimeter lange Glasröhre, also ungefähr so lang als eine Schallwelle, welche die Stimmgabel in der Luft erzeugt, wurde horizontal befestigt. Versetzte man nun an dem einen Ende der Röhre die Stimmgabel in Schwingungen, so wurde an dem andern eine leichte Glaskugel oder eine Scheibe stark angezogen und eine Lichtflamme ebenso deutlich abgestofsen.

Bei weitem am besten gelangen aber alle diese Versuche, wenn man die gröfsere Stimmgabel benutzte, welche 512 Schwingungen in der Secunde machte.

Diese und die früher erwähnten Erscheinungen wurden auch hervorgerufen, obgleich in geringerem Grade, wenn die Stimmgabel erst durch eine zweite gleichgestimmte in Schwingungen versetzt worden war. Die Wirkungen

Digitized by Google

waren noch sichtbar, wenn auch die Entfernung beider Gabeln einen Meter betrug.

Die Scheiben und leichten Kugeln, mit denen die Versuche angestellt wurden, waren an den Enden einer Messingnadel von etwa zwei Decimeter Länge befestigt, die in der Mitte ein Achathütchen trug und sich, wie eine Magnetnadel, sehr leicht um eine verticale Axe drehen konnte. Ist die Nadel zu lang und sind die Scheiben sehr leicht, dann wird der Apparat zu empfindlich gegen Luftströme, so dafs er für diese Versuche nicht benutzt werden kann. Auch eine gewöhnliche kleinere Magnetnadel, an deren einem Pole eine Papierscheibe von 4 Centimetern Durchmesser und am andern eine kleine Wachskugel als Gegengewicht befestigt ist, wird aus einer Entfernung von mehr als ein Decimeter deutlich von der tönenden Stimmgabel angezogen.

An leichten und selbst ziemlich schweren Pendeln läfst sich die Einwirkung der Schallschwingungen ebenfalls nachweisen. Eine Kugel, deren Gewicht drei Kilogramm betrug und an einem zwei Meter langen Faden aufgehängt war, liefs sich in sichtbare Schwingungen versetzen, wenn die Gabel stets mit den Pendelschwingungen isochron angestrichen wurde. Selbst eine eiserne 10 Kilogramm schwere Scheibe, die an einem 3 Meter langen Faden schwingen konnte, der an einem eisernen in der Mauer befestigten Balken hing, wurde auf diese Weise in Schwingungen versetzt.

Aber erst ganz kürzlich von mir angestellte Versuche, haben etwas mehr Licht über diese Erscheinungen vorbereitet. Es wurden zwei Scheiben von dünnem Spiegelglase, 20 Cm. lang und 15 Cm. breit, an zwei Stativen befestigt und in ein und dieselbe verticale Ebene gebracht, so dafs zwischen beiden ein senkrechter Spalt von 15^{mm} Breite übrigblieb. Ein Decimeter von den Scheiben entfernt wurde das erwähnte Resonanzkästchens so aufgestellt, dafs seine Mündung den Scheiben parallel war. Befand sich nun eine Lichtflamme sehr nahe an dem Spalte diesseits

Digitized by Google

des Kästchens, so wurde sie eben so stark angezogen, d. h. von dem Spalte entfernt, als sie sonst abgestofsen wurde. Befand sich aber die Flamme jenseits des Kästchens, ziemlich nahe an dem Spalte, so wurde sie abgestofsen, entfernte sich also ebenfalls von dem Spalte. Dieser Versuch erklärt schon die Erscheinung, welche der Salmiakstrom darbietet. Die aufsteigende Dampfsäule bildet hier den Spalt und die umgebenbe Luft die beiden festen Glasscheiben. Daher trennt sich der Strom in zwei divergirende Zweige, wie oben beschrieben wurde. Es liefs sich erwarten, dafs nun auch feste Körper von den Schallschwingungen würden abgestofsen werden können, statt dafs es bisher nur gelungen war sie anzuziehen. In der That werden Streifen von starkem Kartenpapier 15^{mm} breit und 50^{mm} lang, stark abgestofsen, wenn sie in einer Entfernung von 5^{mm} bis 8^{mm} dem Spalte zwischen den Glastafeln gegenüber stehen und sich diesseits des Kästchens befinden. Auf der entgegengesetzten Seite werden sie angezogen. Diese Papierstreifen nähern sich also stets dem Spalte.

Mit Hülfe eines solchen Spaltes, der auch von Blechstreifen gebildet werden kann, lassen sich die Anziehungen und Abstofsungen durch Schallschwingungen auf weit gröfseren Entfernungen als bisher hervorrufen. Sie beruhen also hauptsächlich auf Unterschieden in den Dichtigkeiten und Spannungen der Luftmassen, auf welche die Schwingungen wirken. Wo solche Unterschiede nur in sehr geringem Grade vorhanden sind, wie z. B. bei dem ganz langsam aufsteigenden Salmiakstrome, oder dem Strome von phosphoriger Säure, der von einem Stückchen Phosphor ausgeht, läfst sich eine Einwirkung der Schallschwingungen nicht nachweisen. Nur soviel kann man bemerken, dafs dicht um den Phosphor herum bei jedem Stofse der Stimmgabel eine dichtere Masse von phosphoriger Säure sich entwickelt.

Ich kann diese Versuche, die sich sehr mannigfaltig erweitern lassen, jetzt nicht weiter fortsetzen und würde erfreut seyn, wenn sie Physiker aufnehmen möchten, die sich

Digitized by Google

hauptsächlich mit akustischen Untersuchungen beschäftigt haben.

Zum Schlufs mufs ich erwähnen, dafs bereits 1834 Hr. Guyot die Anziehungen bemerkt hat, welche leichte Körper von einer tönenden Stimmgabel erfahren. Er führt an, dafs sich diese Wirkung selbst 9 Linien weit erstrecke. Es sind das ganz ähnliche Beobachtungen, wie sie später von Hrn. Guthrie auch gemacht worden sind. Obgleich sich eine kurze Anzeige von den Versuchen des Hrn. Guyot in Bd. 31, S. 640 dieser Ann. befindet, so bin ich doch erst von anderer Seite darauf aufmerksam gemacht worden. Hr. Guyot hat später in der *Presse scientifique* 1861 *Tome III, p.* 246—257 an seine Versuche sehr allgemeine theoretische Betrachtungen angeknüpft, ohne aber etwa neue Versuche zu Grunde zu legen.

Dafs bereits Hr. Tyndall bei seinen schönen Versuchen über sensitive Flammen das Ammoniakgas benutzt hat, wird meinen Lesern bekannt seyn.

XV. *Ueber das Maximum der Dichte und den Gefrierpunkt der Mischungen von Alkohol und Wasser;* *von Dr. Fr. Rossetti,*

(Von Hrn. Verf. übersandter Auszug aus dem italiän. Originale.)

Das zu diesen Versuchen angewandte Verfahren wurde vom Verf. in zwei früheren Abhandlungen umständlich beschrieben [1]). Es dienten dazu Dilatometer, deren Ausdeh-

1) *Mem. I, Sul massimo di densità dell'aoqua distillata* (*Atti dell' Istituto Veneto, Vol. XII*, 1866) und *Mem. II, Sul massimo di densità e sul punto di congelamento di alcune soluzioni saline* (*Ib. Vol. XIII*, 1868). Auch *Ann. de chim. et de phys. Vol. X* (1867) *et Vol. XV* (1869).

Digitized by Google

nungscoëfficienten sorgfältig bestimmt, und durch eine Versuchsreihe mit destillirtem Wasser controlirt worden waren.

Um die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums für jede Mischung genau zu bestimmen, wurde eine Reihe von Versuchen in der Nähe dieses Maximums angestellt, und nach den erlangten Resultaten eine Curve construirt, aus welcher sich dann die gesuchte Temperatur mit Leichtigkeit ableiten liefs.

Um auch die Temperatur des Gefrierens zu erhalten, wurde mit grofser Sorgfalt verfahren. Wie der Verf. bemerkt, mufs die Flüssigkeit zu solchen Bestimmungen immer umgerührt werden, weil sie (wie das reine Wasser) bei Ruhe mehre Grade unter ihren Gefrierpunkt erkalten kann, ohne dafs Erstarrung eintritt. Diefs ist gewifs dem Hrn. Recknagel geschehen (*Carl's Repertorium der Physik*), der den Gefrierpunkt einer Mischung von 20 Proc. Alkohol und Wasser zu — 19° C. angiebt, während der Verf. dieser Arbeit ihn für eine fast gleiche Mischung nur zu — 12° C. fand.

Folgende Tafel enthält die erlangten Resultate:

Gewicht d. Alkohols in 100 Grm. d. Mischung.	Temperatur des Maximums d. Dichte.	Gefrierpunkt.
0grm,0	4°,12 C.	0° C.
5 ,85	3 ,17	— 2 ,63
7 ,80	1 ,82	— 3 ,54
9 ,75	—0 ,19	— 4 ,45
14 ,62	—8 ,48	— 7 ,47
19 ,50		—12 ,10.

Hieraus ergeben sich nachstehende Folgerungen:

1) Die Erniedrigung des Gefrierpunktes unter Null steht für die weniger als 10 Proc. Alkohol enthaltenden Mischungen in geradem Verhältnifs zu der Menge des Alkohols. Diese Erniedrigung beträgt 0°,45 C. für jedes in 100 Grm. der Mischung enthaltene Gramm Alkohol.

Digitized by Google

2) In den Mischungen, die mehr als 10 Proc. Alkohol enthalten, wächst die Erniedrigung des Gefrierpunkts in stärkerem Verhältnifs als die Menge des Alkohols.

3) Die Temperatur des Maximums der Dichte ist sehr wenig verschieden von der des Wassers für die Mischungen, die weniger als 2 Proc. Alkohol enthalten.

4) Für Mischungen mit mehr als 2 Proc. Alkohol ist das Verhältnifs zwischen der Erniedrigung unter 4° C. der Maximumtemperatur und der Alkoholmenge nicht constant, sondern beständig wachsend.

Dieselbe Thatsache beobachtete der Verfasser auch bei Salzlösungen, aber bei den alkoholischen Mischungen erniedrigen sich die Temperaturen des Maximums weit schneller.

5) Die Curve der Maxima ist eine Parabel, deren Gleichung:

$$y = -0{,}295x + 0{,}076x^2.$$

Die Ordinate y giebt die Erniedrigung der Temperatur des Maximums unter $+4^\circ$ C. für die Mischung, welche die Alkoholmenge x enthält.

6) Bei der Mischung, welche 14,4 Proc. Alkohol enthält, fallen Gefrierpunkt und Temperatur des Maximums zusammen auf $-7^\circ{,}35$ C.

XVI. *Verfahren, die Beschaffenheit der Flammen nachzuweisen; von Prof. L. Dufour.*

(Aus d. *Bullet. de la Soc. vaudoise etc. Avril* 1869.)

Beim Unterricht bedient man sich gewöhnlich der Drahtgeflechte, um zu zeigen, dafs die Flamme, z. B. einer Kerze, einen hohlen Kegel bildet, der nur in seiner Wandung leuchtend ist, im Innern aber dunkel. Man durchschneidet die Flamme mit dem Geflechte und sieht von oben in die-

Digitized by Google

selbe. Bei diesem Verfahren läfst sich aber nicht scharf und lang beobachten, denn das Geflecht wird bald russig und unangenehm heifs.

Hr. D. empfiehlt statt des Drahtnetzes eine Wasser- oder Luftlamelle. Ein Kautschuckrohr trägt an einem seiner Enden einen Schnabel, wie er zu den gewöhnlichen Gasflammen (Fächerflammen) dient, einen fast halbkreisrunden und 0"",4 dicken Schlitz besitzt. Das andere Ende des Rohrs communicirt mit einem in zweckmäfsiger Höhe aufgestellten Behälter voll Wasser. Bei hinreichendem Druck fliefst das Wasser aus dem geschlitzten Schnabel in Gestalt einer vollkommen klaren Lamelle, die sich ziemlich lange unverändert erhalten läfst. Der Schlitz wird so gestellt, dafs die Lamelle eine horizontale Fläche bildet. Nähert man nun eine Kerzenflamme, so ist es leicht, sie mit dieser Wasserlamelle zu durchschneiden, wobei die heifsen Gase und die Kohlentheilchen durch das Wasser fortgeführt werden. Stellt man das Auge darüber, so sieht man den hohlen Kegel der Flamme und seine leuchtende Hülle sehr gut. Natürlich kann man den Durchschnitt nach Belieben dicht am Docht oder an der Spitze machen; nichts hindert auch, so lange wie man will oder in grofser Nähe zu beobachten, selbst mit Hülfe einer Lupe.

In gleicher Weise kann eine Gasflamme durchschnitten und beobachtet werden; nur darf der Gasstrom nicht so stark seyn, dafs er die Wasserlamelle durchdringe.

Wenn man Luft aus einem Gebläse durch den Schlitz ausströmen läfst, so erhält man eine unsichtbare Luftlamelle, die ebenfalls sehr geeignet ist, die Flamme zu durchschneiden. Man kann nahebei beobachten, weil der Luftstrom die heifsen Gase von den Augen abhält, kann auch, wie bei der Wasserlamelle, eine Lupe anwenden. Die Flamme bildet einen Kegel, dessen leuchtende Hülle sehr dünn ist. Der Blick dringt in das Innere des Kegels und man kann die innere Seite der glühenden Wandung sehr ruhig beobachten. Ohne Schwierigkeit kann man natürlich einen Platindraht durch den Querschnitt einführen und bis zum

Digitized by Google

Dochte hineinstecken; er hält sich in diesem dunklen Theile des Kegels lange ohne zu glühen.

Eine Gasflamme, die unter zweckmäfsigem Druck aus einer kreisrunden Oeffnung von 1 bis 2 Mllm. Durchmesser ausströmt, eignet sich ebenfalls sehr gut zur Durchschneidung mit einer Luftlamelle; diese Flamme besteht ebenfalls aus einem Kegel mit sehr dünner leuchtender Wandung. Leitet man die Luftlamelle sehr dicht an der Ausströmungsöffnung des Gases vorbei (Luft- und Gasstrom von gehöriger Stärke), so kann man die Flamme an ihrer Basis durchschneiden, und sehen, dafs sie sich etwas höher wieder bildet. Durch diesen Durchschnitt beobachtet man auch ganz leicht, von unten nach oben, die dünne Wandung und das Innere des leuchtenden Kegels.

Durchschneidet man eine aus einem Schlitz hervorströmende Gasflamme, so gewahrt man, dafs der leuchtende Fächer gebildet ist aus zwei hellen Lamellen, zwischen welchen sich ein breiter dunkler Raum befindet. Gegen die Ränder des Fächers hin sind die Lamellen weiter auseinander und der dunkle Raum ist breiter. Bei günstiger Stellung des Auges kann man durch den Querschnitt der Flamme hinabsehen in den dunklen und schmalen Raum, der die beiden hellen Wände trennt, und kann auf dem Grunde dieses Raumes den Schlitz des Brenners erblicken, aus welchem das Gas entweicht.

Statt die Luftlamelle winkelrecht gegen die Flamme (der Kerze oder des Gases) zu stellen, ist es vortheilhafter, sie mehr seitwärts zu stellen in eine Ebene, die einen kleinen Winkel macht mit der Axe der konischen Flamme oder mit der Ebene der fächerförmigen Flamme. Es bildet sich dann unter dem Einfluss des Stroms eine seitliche Aspiration, welche die Flamme mit fortzieht und gegen die Luftlamelle neigt, von welcher sie durchschnitten wird. Neigt man die Ebene der Luftlamelle, dabei der Basis der Flamme näher oder ferner stellend, so gelingt es leicht, den Durchschnitt in mehr oder weniger dieser Basis genäherten Punkten hervorzubringen.

Digitized by Google

Die eben beschriebene Methode ist natürlich auf jede Flamme anwendbar; und es fragt sich, ob nicht die chemische Analyse der Flamme daraus einen Vortheil ziehen könne. Wenn eine Flamme von einer Wasserlamelle durchschnitten wird, führt das Wasser die Gase derselben hinweg. Geschieht die Durchschneidung mittelst einer Luftlamelle, so ist es leicht, mittelst Saugröhren, die man von oben nach unten bis zu bestimmten Punkten in das Innere des Kegels hineinschiebt, die Gase zu sammeln, deren Zusammensetzung man zu kennen wünscht.

XVII. *Bemerkung über die Farbe des Jods; von Carl Schultz-Sellack.*

Das feste Jod ist bekanntlich in sehr dünnen Blättchen durchscheinend. Man erhält dünne Platten desselben von ziemlich gleichförmiger Dicke, wenn man geschmolzenes Jod zwischen zwei möglichst ebenen Spiegelglasplatten ausbreitet und preſst. Solche Platten sind mit braunrother Farbe durchsichtig; schon durch eine Schicht von sehr geringer Dicke geht *nur das äufserste Roth* des Spectrums hindurch. Das geschmolzene Jod scheint die gleiche Farbe zu besitzen.

Der Joddampf dagegen erscheint violett: durch denselben wird das *violette* und *blaue* Licht am wenigsten geschwächt; von dem übrigen Theil des Spectrums wird nur Roth, nicht das äufserste, sondern das in der Nähe von *B* gelegene durch eine dickere Schicht noch merklich durchgelassen [1]).

Die Auflösungen des Jods in Flüssigkeiten zeigen zum Theil fast genau die Farbe des festen Jods, z. B. die Lö-

1) Thalén, *Le spectre d'absorption de la vapeur d'iode. Upsal.* 1869. Auch diese Ann. Bd. 139, S. 503.

Digitized by Google

sungen in Wasser, Alkohol, Essigsäure usw., zum Theil fast genau die Farbe des dampfförmigen Jods, z. B. die Auflösungen in Schwefelkohlenstoff, Zinnchlorid, Phosphorchlorür usw. Das Jod kann in diesen Flüssigkeiten nicht als chemisch verändert betrachtet werden; dem optischen Verhalten nach könnte man geneigt seyn, es in der erstgenannten Flüssigkeit als Flüssigkeit, in den letztgenannten als Gas gelöst zu betrachten.

Die wenigen bekannten gefärbten Gase und Dämpfe, wie salpetrige Säure, Chlor, Brom und deren Verbindungen unterscheiden sich in der Färbung im allgemeinen wenig von den gleichen festen und flüssigen Stoffen, nur dafs die feinen Absorptionslinien der Gasspectren den Flüssigkeiten fehlen; doch läfst z. B. der Dampf des Indigblaus vorzugsweise nur Roth hindurch. Für die unsichtbaren Wärmestrahlen scheint, nach den Versuchen von Tyndall [1]), im Allgemeinen eine ähnliche Uebereinstimmung der Absorption im flüssigen und im gasigen Zustande der Stoffe stattzufinden. Die Analogie war für Hrn. Tyndall ein bedeutendes Argument dafür, dafs der Wasserdampf, wie das flüssige Wasser, die dunkle Wärme stark absorbire. Wie aber das Jod die am stärksten brechbaren Strahlen des Spectrums in Dampfform vorzugsweise durchläfst, während es im festen und flüssigen Zustande dieselben besonders stark absorbirt, so scheint das Wasser eine entsprechende, von seinem Zustande abhängige Veränderung der Absorption für die wenigst brechbaren Strahlen darzubieten, wenn ihm, wie aus den Versuchen von Magnus folgt, im Dampfzustande nur ein geringes Absorptionsvermögen für dunkle Wärme zukommt.

Berlin, 12. Mai 1870.

1) *Phil. Trans.* 1864, *p.* 327.

Digitized by Google

XVIII. *Platin in Lappland.*

In einem Briefe, datirt Stockholm d. 11. Mai d. J., meldet mir Prof. Nordenskiöld, dafs man unter dem Golde, welches im letzten Sommer in ziemlicher Menge und zuweilen in ganz grofsen Stücken im Sande beim Ivalofluſs im nördlichen Lappland gefunden worden ist, auch Platin angetroffen hat, welches bisher in der sonst an eigenthümlichen Metallen so reichen Granitregion Skandinaviens noch nicht entdeckt wurde [1]). P.

XIX. *Bestätigung der Echtheit des böhmischen Diamanten.*

Auf Wunsch des Hrn. Saint-Claire Deville in Paris, die Echtheit des neuerlich in Böhmen aufgefundenen Diamanten [2]) durch einen Verbrennungsversuch bestätigt zu sehen, hat Hr. Prof. Schafarik am 12. Febr. d. J. in Gegenwart der Professoren Krejčí, Rochleder, v. Waltenhofen, Zenger und v. Zepharovich einen solchen Versuch ausgeführt, und zwar mit vollem Erfolg. Fünf Splitter des Steins von Dlaschkovitz, die in kohlensäurefreiem Sauerstoffgase bis zur Rothgluth erhitzt wurden, entzündeten sich, verbrannten ohne Rest mit glänzendem Licht und lieferten ein Gas, das Barytwasser deutlich trübte (Berichte d. böhm. Gesellsch. d. Wiss.)

1) Nach freilich noch unverbürgten Zeitungsnachrichten soll kürzlich auch zu Ibbenbühren in Westfalen Platin gefunden worden seyn.

2) Siehe Ann. Bd. 139, S. 188.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

1870. ANNALEN No. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXL.

I. *Ueber die Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche;* von *G. Magnus* [1]).

Leslie [2]), der zuerst beobachtet hat, dafs ein Körper bei rauher Oberfläche mehr Wärme ausstrahlt als bei glatter, sprach schon die Vermuthung aus, dafs diefs Verhalten durch die Dichtigkeit der Oberfläche bedingt werde. Er äufsert jedoch selbst sogleich wieder Bedenken gegen diese Ansicht, indem er darauf hinweist, dafs die Gränze zwischen harten und weichen Körpern sich nicht feststellen lasse.

Später hat Melloni [3]) die Behauptung erneut, dafs die veränderte Ausstrahlung nur auf einer Aenderung der Dichtigkeit der Oberflächen-Schicht beruhe. Er stützt diese Behauptung darauf, dafs er bei gewissen Körpern, wie Glas,

1) Der Verewigte hat diese Abhandlung am 11. October v. J. in der hiesigen Akademie der Wissenschaften vorgetragen und einen Aszug im betreffenden Monatsbericht abdrucken lassen. Mitte Novembers theilte er das für die Abhandlungen der Akademie bestimmte Manuscript Hrn. Kronecker mit und sprach mit demselben über gewisse aus Fresnel's Intensitäts-Formeln zu ziehende Consequenzen. Es knüpften sich an diese Besprechung mehre schriftlich und mündliche Erörterungen, in Folge deren Hr. Magnus erklärte von der Veröffentlichung des Manuscripts vorläufig abstehen und über den darin behandelten Gegenstand weitere Untersuchungen anstellen zu wollen. Aber schon bald darauf von tödtlicher Krankheit ergriffen, hat er kurz vor seinem Ende den Wunsch ausgesprochen, es möge die Abhandlung, deren Umarbeitung ihm leider versagt geblieben ist, in ihrer ursprünglichen Fassung veröffentlicht werden. P.

2) *An Inquiry into the nature of Heat.* S. 89

3) *Comptes rendus VII*, 298. Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 57.

Digitized by Google

Marmor und Gagat keine Aenderung in der Ausstrahlung beobachtete, ihre Oberfläche mochte rauh oder polirt seyn. Nur bei metallischen Körpern trat eine Steigerung ein, wenn sie rauh gemacht wurden. Da diese sich nicht nur bei leicht oxydirbaren Metallen zeigte, sondern auch bei Gold und Platin, so dafs der Gedanke, eine Oxydschicht möchte die Ursache dieses Verhaltens seyn, ausgeschlossen war, so führt Melloni die Erscheinung darauf zurück, dafs die Metalle zusammendrückbar seyen, Gagat, Elfenbein, Marmor aber nicht. Die Erfahrung lehrt, sagt er, dafs Platten von Metall, die durch Hämmern oder Walzen dargestellt sind, eine gröfsere Dichte an ihrer Oberfläche besitzen als im Innern. Wirft man nun einen Blick auf die Tafel über das Ausstrahlungsvermögen der Körper, so sieht man, das diefs im Allgemeinen sich umgekehrt wie ihre Dichtigkeit verhält; wenn man nun annimmt, dafs dasselbe Gesetz auch für die verschiedene Verdichtung einer und derselben Substanz gilt, so erklärt sich die gröfsere Ausstrahlung. Denn durch das Ritzen wird die Oberfläche weniger dicht, oder es werden die inneren, weniger harten, Stellen entblöfst.

Zur Bestätigung dieser Ansicht führt Melloni folgenden Versuch an. Er liefs vier Platten aus recht reinem Silber fertigen, zwei stark gehämmert und zwei gegossen, und in ihren Sandformen sehr langsam erkaltet. Aus diesen bildete er die Seiten eines viereckigen Kastens mit metallischem Boden, und damit die Platten nicht in ihrer Dichte und Härte geändert würden, löthete er sie mit leichtflüssigem Loth zusammen. Vor der Vereinigung waren sie mit Bimstein und Kohle polirt, ohne Hammer und Glättstahl. Darauf wurde eine der gegossenen, und eine der gehämmerten Platten mit grobem Smirgelpapier in einer Richtung stark gerieben. Die Seiten, welche ihren Glanz behalten hatten, spiegelten scharfe Bilder, die geriebenen dagegen nur matte und streifige. Das so zubereitete Silbergefäfs wurde mit heifsem Wasser gefüllt. Die Ablenkungen, welche die vier Seiten hervorbrachten, waren:

Digitized by Google

Die gehämmerte und polirte Seite	10^0
» » » geritzte »	18
» gegossene und polirte Seite	13,7
» » » geritzte »	11,3.

Bei den gehämmerten Platten hatte folglich das Ritzen eine Steigerung, bei den gegossenen eine Verminderung der Ausstrahlung hervorgebracht. Diese unerwartete Thatsache schien ihm die Richtigkeit seines Satzes zu beweisen.

Mit demselben Recht aber und vielleicht noch mit gröfserem als Melloni den Satz ausspricht, dafs die Oberfläche durch das Ritzen lockerer werde, kann man behaupten, dafs sie fester werde; denn während des Ritzens findet ein Druck auf der Oberfläche statt, und selbst wenn man annehmen wollte, dafs die einzelnen Vertiefungen nicht eingedrückt, sondern herausgeschabt wären, so findet auch bei diesem Schaben ein Druck auf die stehenbleibenden Theile statt, der, wenn er auch nur seitlich wirkt, doch eine Verdichtung zur Folge haben mufs.

Noch hat Melloni [1]) folgenden Versuch angestellt. Aus einer Platte von Spiegelglas von 11^{mm} Dicke, läfst er vier Stücke schneiden, die bis zum Rothglühen erhitzt wurden, und von denen zwei langsam erkalteten, die andern beiden schnell abgekühlt wurden. Eine von jeder der beiden Arten wurde geritzt und dann aus den vier Platten die Seitenwände eines Kastens gebildet, der mit heifsem Wasser gefüllt wurde. Die beiden langsam erkalteten zeigten gleiche Ausstrahlung. Von den schnell abgekühlten gab die geritzte einen Ausschlag von $29^0,7$, die nichtgeritzte 28^0. Daraus folgert Melloni, dafs die Rauheit der Oberfläche nur dann von Einflufs sey, wenn die inneren Theile der Masse eine geringere Dichte besitzen, als die ausstrahlenden Schichten an der Oberfläche.

Später hat Hr. Knoblauch [2]) Versuche angeführt um die Ansicht Melloni's noch auf andere Weise zu bestätigen. Zunächst hat er gegossene und gewalzte Bleiplatten ange-

1) *Thermochrose p.* 88. Anmerkung.

2) Pogg. Ann. Bd. LXX, S. 343.

Digitized by Google

wendet. Die eine der ersteren, der gegossenen, die glatt eine Ablenkung der Nadel von 49° hervorbrachte, zeigte, nachdem sie geritzt worden, nur eine Ablenkung von 48°,25. Die Ausstrahlung hatte folglich abgenommen, freilich nur um 0°,75, und nahm durch nochmaliges Ritzen in der Querrichtung noch um 1° ab, denn die Ablenkung betrug nur 47°,25.

Von den gewalzten Platten zeigte eine, welche glatt eine Ablenkung von 50°,5 hervorgebracht hatte, nach einmaligem Ritzen gleichfalls eine Abnahme der Ausstrahlung, denn der Ausschlag betrug nur 48°,5. Nachdem sie aber auch in der Quere geritzt worden, fand wieder eine Vermehrung der Ausstrahlung statt, denn der Ausschlag der Nadel betrug 49°,75, Hr. Knoblauch meint, dafs die Ausstrahlung durch das zweite Ritzen davon herrühren könne, dafs das Blei zwar an den Stellen des eigentlichen Strichs verdichtet, aber an den Punkten, an welchen die aufgeworfenen Ränder der Furchen zusammentrafen, aufgelockert wurde.

Sodann nahm Hr. Knoblauch einen Würfel aus gewalztem Kupferblech und verglich zunächst die Ausstrahlung einer glatten Seite mit einer in zwiefachem Sinne geritzten. Die erstere gab einen Ausschlag von 29°, die andere von 47°,75. Als darauf beide mit Kupfer galvanoplastisch überzogen wurden, gab die erstere 49°,25, die gefurchte 51°,5.

Gewifs ist dieser Versuch sehr interessant, allein er bestätigt nach meiner Ansicht nicht, wie Hr. Knoblauch behauptet [1]), den von Melloni aufgestellten Satz, dafs das Ritzen der Oberfläche nur in sofern auf das Ausstrahlungsvermögen der Körper von Einfluss sey, als es ihre Dichtigkeit und Härte modificire, und zwar dieselben steigere oder vermindere, je nachdem es die betreffenden Stellen auflockere oder verdichte.

Denn Hr. Knoblauch sagt selbst, wie oben erwähnt, dafs durch das Ritzen die Stellen des eigentlichen Striches verdichtet, die aufgeworfenen Ränder aber aufgelockert

1) a. a. O. S. 343.

Digitized by Google

würden. Melloni hingegen behauptet, dafs das Ritzen überhaupt nicht auflockere, sondern nur die inneren lockeren Stellen blofs lege.

Versuche.

Unter solchen Umständen schien es wünschenswerth, zunächst die Erscheinung selbst etwas näher kennen zu lernen, und zu dem Ende habe ich einige Versuche angestellt, bei denen statt des Kupfers und anderer leicht oxydirbarer Metalle Platinplatten angewendet wurden, bei denen auch andere Veränderungen der Oberfläche, wie sie beim Silber durch kleine Mengen von Schwefelwasserstoff entstehen, nicht zu befürchten waren.

Die Platten wurden auf 100° C. in einem kleinen in Fig. 1 Taf. III abgebildeten Apparat erhitzt, der aus einem horizontal liegenden Cylinder aus Messing von 50^{mm} Länge und ebenso grofsem inneren Durchmesser bestand. Die eine Basis desselben war aus Messing, die andere wurde von der zu untersuchenden Platte gebildet. Um diese leicht mit einer anderen vertauschen zu können, war der Cylinder mit einem breiten Rande versehen, gegen den die Platte durch einen Ring aus Messing mittelst vier Schrauben angedrückt wurde. Zur Dichtung wurde ein zwischengelegter Ring aus starkem Papier benutzt, das von den eingeleiteten Wasserdämpfen nichts durchläfst. Im Uebrigen waren die erforderlichen Schirme und Diaphragmen wie bei den früheren Versuchen angebracht.

Zunächst wurde eine Platinplatte, die durch Auswalzen möglichst hart gemacht worden war, angewandt. Sie strahlte, nachdem sie stark ausgeglüht und dadurch weich geworden war, ebensoviel Wärme aus, als wie zuvor. Die Härte konnte hiernach die Ausstrahlung nicht bedingen.

Eine andere Platinplatte war unter sehr starkem Druck zwischen zwei Walzen gegangen, von denen die eine fein gravirt war, so dafs die Platte nach dem Walzen auf ihrer einen Seite kleine Erhöhungen zeigte, während die andere glatt war. Die erstere strahlte unbedeutend mehr als die

Digitized by Google

andere aus. Nachdem aber die Platte stark geglüht worden, war auch dieser Unterschied nicht mehr bemerkbar. Es geht daraus hervor, dafs bei sonst gleicher Beschaffenheit der Oberfläche Unebenheiten und selbst regelmäfsig wechselnde Erhöhungen und Vertiefungen vorhanden seyn können, ohne dafs dadurch eine Vermehrung der Ausstrahlung entsteht.

Wurde dagegen eine ebene Platinplatte, welche, mittelst der Glasbläserlampe ausgeglüht, ganz weich war, mit feinem Smirgelpapier rauh gemacht, so steigerte sich ihre Ausstrahlung auf das Doppelte.

Um sicher zu seyn, dafs bei Behandlung der Platte nicht irgend eine fremde Substanz auf derselben zurückgeblieben sey, vielleicht Spuren von dem Leim des Smirgelpapiers, obgleich dasselbe ganz trocken angewendet worden war, wurden die Platten, bevor sie in den Apparat befestigt wurden, eine Zeit lang in concentriter Salpetersäure erhitzt, sodann mit destillirtem Wasser so lange abgespült, bis alle Säure entfernt war, und darauf getrocknet, ohne sie mit einem Tuch oder andere Gegenstände zu berühren.

Man kann sich schwer vorstellen, dafs durch die leichte Behandlung mit Smirgelpapier die Dichtigkeit der Oberfläche sich in solchem Maafse geändert haben sollte, dafs die Ausstrahlung sich verdoppelte.

Wurde eine Platinplatte mit einer dünnen Schicht von Platinschwamm überzogen, indem Platinsalmiak in dünner Schicht darauf gebracht und sie dann stark erhitzt wurde, so zeigte sie, ohne mit Salpetersäure behandelt zu seyn, etwa die siebenfache Ausstrahlung von der, die sie vor dem Aufbringen des Platinschwammes geliefert hatte.

Der Platinschwamm ist lockerer als die Platte auf der er befestigt worden, allein jedes einzelne Theilchen desselben ist ohne Zweifel eben so hart wie ein Theilchen der ausgeglühten Platte. Die Wirkung des Schwamms beruht daher, wie es scheint, nur darauf, dafs er mehr Spitzen und Ecken darbietet. Es ist dies um so wahrscheinlicher, als die Ausstrahlung einer solchen, mit Schwamm überzogenen

Digitized by Google

Platte abnimmt, wenn sie öfter und anhaltend geglüht wird. Möglich dafs bei jedem neuen Erhitzen etwas von dem Schwamm sich loslöst, aber jedenfalls runden sich die äufsersten Spitzen und Ecken zugleich ab. Härter können sie wohl nicht werden.

Versuch einer Erklärung.

Die Vermehrung der Ausstrahlung bei rauher Oberfläche beruht, wie mir scheint, auf einer anderen Ursache.

Die Wärme, welche ein Körper aussendet, kommt nicht allein von seiner äufsersten Oberfläche, sondern aus einer, wenn auch nur dünnen Schicht unter derselben, von der jeder Punkt Wärme aussendet, die an der Oberfläche entweder nach innen reflectirt oder, wenn sie austritt, gebrochen wird. Dieser Vorgang erklärt die Polarisation der ausgestrahlten Wärme, und derselbe ist auch geeignet die vermehrte Ausstrahlung bei rauher Oberfläche zu erklären. Um den Einflufs der Brechung näher zu betrachten, sey *hklm* Fig. 2 Taf. III der Durchschnitt, den die ausstrahlende Platte mit der Ebene des Papiers macht, und *s* ein Punkt in diesem Durchschnitt, von dem Wärme ausgeht. Wenn ferner *fg* den Durchschnitt der Thermosäule vorstellt, so werden, wenn keine Brechung und keine innere Reflexion an der Oberfläche *lm* stattfänden, alle Strahlen, welche zwischen *sf* und *sg* enthalten sind, von *s* nach *fg* gelangen. Wenn dagegen die Strahlen bei ihrem Uebergange aus dem dichteren Medium in die dünnere Luft von der Normale abgebrochen werden, so werden nur die zwischen *sc* und *se* enthaltenen Strahlen nach *fg* gelangen, offenbar weniger als in dem Falle wo keine Brechung statt fand.

Diese Betrachtung gilt eben so für jeden anderen Punkt *s* der Platte, woraus folgt, dafs die Summe der Wärme, welche von dieser Platte zu *fg* gelangt, wegen der Brechung der Strahlen geringer ausfällt, als sie ausfallen würde, wenn keine Brechung stattfände. Auch ist leicht zu sehen, dafs diese Summe um so geringer ausfallen mufs, je gröfser

Digitized by Google

die Brechung zwischen der Platte und die Luft, oder je kleiner der Brechungsexponent für die Wärme ist.

Zieht man von s die Linie sd senkrecht auf lm, und trifft dieselbe die Oberfläche der Thermosäule in b, so ist unter der Voraussetzung, dafs die Oberfläche sb der Thermosäule parallel mit der ausstrahlenden Platte lm sey, sb auch senkrecht auf fg. Errichtet man dann in e die Normale uu_1 und bezeichnet den Winkel seu mit i und Winkel geu_1 mit i_1, so dafs der Brechungsexponent $n = \frac{\sin i}{\sin i_1}$ ist, und setzt $sd = a$ und $db = A$, so ist

$$de = a \operatorname{tg} i \text{ und}$$
$$bg = a \operatorname{tg} i + A \operatorname{tg} i_1.$$

Wird dann der Winkel dsg mit p bezeichnet, so hat man

$$(a + A) \operatorname{tg} p = a \operatorname{tg} i + A \operatorname{tg} i_1.$$

Je gröfser i_1 im Verhältnifs zu i oder je kleiner der Brechungsexponent n ist, um so gröfser ist auch $\operatorname{tg} i_1$ im Vergleich zu $\operatorname{tg} i$, und da beide mit constanten Factoren multiplicirt gleich einer Constanten $gb = (a + A) \operatorname{tg} p$ sind, so ist $\operatorname{tg} i$ und folglich auch der Winkel $i = esd$ um so kleiner, je kleiner der Brechungsexponent n ist. Da aber nur die in diesem Winkel enthaltenen Strahlen nach bg gelangen, so zeigt auch diese Gleichung dafs um so weniger Strahlen die Thermosäule treffen, je kleiner der Brechungsexponent n ist.

Diese Gleichung ist aber nur gültig für den Fall, dafs die ausstrahlende Fläche lm eben ist. Ist dieselbe nicht eben, ist die Normale des Flächenelementes e nicht parallel mit sb; macht sie mit dieser Linie einen Winkel gqd Fig. 3 Taf. III, so gelangt der in e gebrochene Strahl se nicht mehr nach g, sondern fällt zwischen g und b, etwa nach r. Wenn dann mehrere mit e parallele Flächenelemente vorhanden sind, so wird ein Strahl, der auf ein von d entfernter liegendes Element e_1 fällt, so gebrochen, dafs er g trifft, so dafs, wenn alle, zwischen sd und se_1 enthaltenen Strahlen, auf mit e parallele Elemente fallen, mehr

Digitized by Google

von s aus nach bg gelangen als in dem Falle, wo die ausstrahlende Fläche lm eben und senkrecht gegen sb ist.

Es ist leicht einzusehen, dafs um so mehr Strahlen von s nach bg gelangen, je gröfser der Winkel eqd ist, den die Normale der Flächenelemente e mit sb macht, bis dieser Winkel einen solchen Werth erreicht hat, dafs keine Brechung mehr stattfinden kann, wo dann die Strahlen nach Innen reflectirt werden.

Wenn dagegen das Flächenelement e so gerichtet ist, dafs nur die Verlängerungen der Normale eq_1 die Linie sb schneidet, wie in Fig. 4 Taf. III, so fällt der gebrochene Strahl über g hinaus, etwa nach o, und wenn dann, wie oben, mehrere Flächenelemente parallel mit diesem neuen e vorhanden sind, so werden nur von einem zwischen d und e liegenden $e_{''}$ Strahlen nach g gelangen; von allen zwischen e und $e_{''}$ liegenden Elementen gehen die gebrochenen Strahlen über g hinaus. Es ist folglich der Winkel, welcher die Strahlen einschliefst, die bg treffen, kleiner als in dem Falle wo die Normalen der Flächenelemente parallel mit ds sind und es ist daher auch die Erwärmung, die bg von s aus erfährt, geringer. Danach leuchtet ein, dafs die Flächenelemente in Bezug auf den Punkt s so liegen können, dafs die Ausstrahlung gröfser ausfällt, als in dem Falle wo die ausstrahlende Fläche eben ist, dafs sie aber auch so liegen können, dafs sie kleiner ausfällt.

Denkt man sich z. B. die ausstrahlende Fläche in der Weise geritzt, dafs ihr Durchschnitt $hklm$ sägenartig erscheint, und die Zähne dieses Durchschnitts zxz', $z'x'z''$ ... Fig. 5 Taf. III von solcher Gestalt, dafs der eine Schenkel eines jeden zx, $z'x'$, $z''x''$ ... in die Linien fällt, welche die Spitzen x, x', x'' ... der Zähne mit s verbinden, der andere aber xz', $x'z''$ ... rechtwinklig dagegen, so wird, wenn die so gebildeten Zähne hinreichend klein sind, durch jede der Linien xz', $x'z''$ ..., die Wärme ungebrochen hindurchgehen, und folglich mehr Wärme nach bg oder zur Thermosäule gelangen als wenn die ausstrahlende Fläche eben wäre. Wenn dagegen die Zähne so geformt sind, dafs

Digitized by Google

die Winkel, welche die Linien xs, $x_{,}s$, $x_{,,}s$ ... Fig. 6 Taf. III von der Spitze des Zahnes nach dem ausstrahlenden Punkt s mit dem anderen Schenkel $x_{,}z$, $x_{,,}z_{,}$ ... des Zahnes bilden, stumpfe sind, und die Normalen von xz', $x'z''$ ... nur die Verlängerung von ds über d hinaus schneiden, so wird weniger Wärme von s nach bg gelangen, als in dem Falle, wo die ausstrahlende Fläche eben ist.

Sollen aber auch die Zähne die allergünstigste Form für die Ausstrahlung von s haben, so besitzen sie diese doch nicht in Bezug auf alle anderen ausstrahlenden Punkte des Durchschnitts $hklm$. Nur wenn sie aufserordentlich klein sind, kann ihre Gestalt, vorausgesetzt dafs sie sich an einander reihen, und alle gleich gestaltet seyen, für die Ausstrahlung von allen oder fast allen Punkten gleich günstig oder gleich ungünstig seyn. Denn denkt man sich die sehr kleinen Zähne gleichschenklig und spitz oder rechtwinklig, so ist die Ausstrahlung für jeden Punkt des Durchschnitts, der gerade über der Mitte eines Zahnes liegt, nach beiden Seiten gleich, und da die Zähne sehr klein sind, so ist die Lage von fast allen, gleich weit von der ausstrahlenden Fläche entfernten Punkten, in Bezug auf die Zähne nahe gleich. Es findet dann für alle diese Punkte eine vermehrte oder eine verminderte Ausstrahlung statt.

Doch gilt diefs nur für solche Punkte, die nicht sehr weit von der ausstrahlenden Fläche entfernt sind und nur einen kleinen Weg innerhalb der Substanz zurücklegen; für die, welche aus gröfserer Tiefe kommen, und folglich auch einen verhältnifsmäfsig grofsen Weg innerhalb der Substanz zurücklegen, ist keine Gestalt der Oberfläche denkbar, die für alle Strahlen gleichzeitig die Ausstrahlung vermehren oder vermindern würde.

Daraus ist erklärlich, weshalb die Rauheit der Oberfläche vorzugsweise bei den Metallen von Einflufs ist. Denn bei diesen kommen die Strahlen nur aus sehr geringer Tiefe, während sie bei diathermanen Substanzen zum Theil aus sehr grofser Tiefe zur Oberfläche gelangen [1]). Bei

1) Zu den diathermanen Substanzen ist auch das Glas, selbst für dunkle

Digitized by Google

diesen letzteren, den diathermanen Substanzen, bedingt die Rauheit der Oberfläche wohl auch eine Aenderung der Ausstrahlung, jedoch nur für die aus geringer Tiefe kommenden Strahlen, deren Menge gegen die aus gröfseren Entfernungen zur Oberfläche gelangenden verschwindend ist.

Wenn hiernach im Allgemeinen die Rauheit der Oberfläche die Ausstrahlung einer Substanz entweder steigern oder auch vermindern kann, so ist doch leicht einzusehen, dafs wenn die Strahlen nur aus sehr geringer Tiefe kommen und die Rauheit der Oberfläche sehr fein ist, fast immer eine Vermehrung der Ausstrahlung statt hat.

Ist die ausstrahlende Fläche mit einem feinen Pulver derselben Substanz bedeckt, so wird dadurch die Ausstrahlung besonders gesteigert. Es tritt dann die Wärme aus jedem Körnchen des Pulvers wie aus einer kleinen Kugel und also ohne alle Brechung hervor. Und wenn selbst Körnchen an Körnchen gereiht ist, so tritt aus den Räumen, wo sie einander nicht berühren, die Wärme der unmittelbar dahinterliegenden Körnchen hervor. Auf diese Weise erklärt sich die starke Wirkung des Platinschwammes.

Aber auch beim Steinsalz wirkt das Pulver, wenn es sehr fein ist, in ähnlicher Weise. Eine vollkommen klare Steinsalzplatte wurde mittelst eines Diamantsplitters, wie man ihn zum Schreiben auf Glas benutzt, rauh gemacht. Das dabei entstandene Pulver konnte hierbei keine fremde Beimischung erhalten haben, durch welche seine Ausstrahlung verändert wäre. Lagerte dies Pulver in solcher Menge auf der Platte, dafs diese zwar noch durchscheinend aber nicht mehr durchsichtig war, so strahlte die Platte etwa ein Drittel mehr Wärme aus, als im glatten, pulverfreien Zustande, so dafs auch bei dem diathermanen Steinsalz eine Steigerung der Ausstrahlung stattfindet. Allein diese ist geringer als beim Platin, bei dem sie durch den Platinschwamm

Wärme zu zählen, da Melloni gefunden hat, dafs eine Glasplatte von $0^{mm},5$ Dicke Ein Proc., und von $0^{mm},07$ sogar 12 Proc. von der Wärme von 100^{0} C. durchläfst.

Digitized by Google

um das Siebenfache vermehrt wird. Das sogenannte Platinschwarz strahlt die Wärme sogar eben so gut aus wie Kienruſs [1]).

Ergebniſs.

Danach läſst sich das Ergebniſs dieser Beobachtungen, wie folgt, zusammenfassen.

Die gröſsere Ausstrahlung rauher Oberflächen hängt ab von dem Brechungsverhältniſs der Substanz für die Wärmestrahlen. Je gröſser dieses, oder je kleiner der Brechungsexponent ist, um so geringer ist die Ausstrahlung aus der ebenen Oberfläche. Gröſsere Unebenheiten der ausstrahlenden Fläche haben nur unbedeutende Aenderungen der Ausstrahlung zur Folge. Eine solche tritt nur ein, wenn die Krümmungsradien sehr klein sind und sich sehr stark ändern, und wenn die ausstrahlende Substanz wenig diatherman ist. Im Allgemeinen kann zwar die Rauhigkeit der Oberfläche sowohl eine Steigerung, als eine Veränderung der Ausstrahlung bewirken, aber wenn die Unebenheiten sehr fein und sehr tief sind, so tritt bei wenig diathermanen Substanzen, wie die Metalle, fast stets eine Steigerung ein. Ist ein sehr feines Pulver derselben Substanz auf der ausstrahlenden Fläche befindlich, so steigert dieſs die Ausstrahlung bedeutend. Nicht nur bei wenig diathermanen Körpern wie die Metalle, sondern auch bei stark diathermanen wie z. B. beim Steinsalz.

1) Die Erwärmung der Steinsalzplatte geschah bei diesen Versuchen mittelst der Aërolampe.

Digitized by Google

II. *Ueber das specifische Gewicht des Alkohols und der Gemische von Alkohol und Wasser; von E. H. von Baumhauer.*

Im vorigen Jahr erschien in diesen Annalen (Bd. CXXXVIII, S. 103 bis 141 und S. 230 bis 279) eine Abhandlung von D. Mendelejeff, Professor in Petersburg: Ueber die Verbindungen des Alkohols mit Wasser, als Auszug einer russischen Abhandlung, welche im Jahre 1865 zu Petersburg erschienen war. In diesen Schriften haben meine Versuche und Bestimmungen eine Beurtheilung erfahren, welche mich nöthigt, wiederum auf diesen Gegenstand zurückzukommen um so mehr, als die von Hrn. v. Moorsel und mir erhaltenen Resultate von der Niederländischen Regierung als officielle Grundlage für die Alkohol-Besteuerung angenommen sind.

Man mufs bei der Behandlung dieses Gegenstandes die wissenschaftliche von der praktischen Seite der betreffenden Fragen wohl unterscheiden. Die Wissenschaft wünscht mit der gröfsten Genauigkeit bestimmt zu sehen: die Dichtigkeit, den Ausdehnungscoëfficienten und den Siedepunkt von möglichst chemisch reinem Alkohol; sie wünscht ferner allenfalls noch zu ermitteln, bei welchem Gewichtsverhältnifs von Alkohol und Wasser die gröfste Contraction durch Mischung dieser Flüssigkeiten eintritt, sowie den Grad, die Gröfse dieser Verdichtung. Bei der Beantwortung dieser Fragen kann man in der Sorgfalt und Genauigkeit bei Versuchen und Bestimmungen nicht weit genug gehen. An der Kenntnifs der specifischen Gewichte verschiedener Gemische von Alkohol und Wasser ist der Wissenschaft wenig gelegen; die Praxis aber, oder besser die Regierungen, welche von alkoholischen Flüssigkeiten eine hohe Steuer fordern, legen grofsen Werth darauf, dafs diese Steuer gehoben werde nach Verhältnifs der in dem betreffenden Gemisch vorhandenen Menge Alkohol. Der Grad von Genauigkeit, welchen

Digitized by Google

die Regierung bei diesen Bestimmungen fordert, geht in manchen Ländern nicht weiter als ein ganzes Proc.; in den Niederlanden, wo die Besteuerung des Alkohols sehr hoch ist, wird eine viel gröfsere Genauigkeit gefordert, so dafs für Gemische, welche unter 60 Maafsproc. Alkohol enthalten, ein Aräometer benutzt wird, mit $\frac{5}{10,000}$, für gehaltreichere Gemische mit $\frac{1}{1000}$ des Elementvolumens als kleinste Theilungseinheit, während die Temperatur an einem hundertheiligen Thermometer mit halben Graden abgelesen wird. Bei beiden Instrumenten kommt der Unterschied zwischen zwei Theilstrichen meistens überein mit zwei Zehnteln zu weilen selbst mit drei und vier Zehnteln eines Maafsprocents Alkohol, während allein bei Gemischen, welche mehr als 95 Maafsproc. Alkohol enthalten, eine Theilungseinheit einem Zehntel Maafsproc. entspricht.

Die Untersuchungen, welche seiner Zeit von Hr. v. Moorsel und mir angeführt worden sind, wurde unternommen, wie dies in der Einleitung zu der betreffenden Arbeit ausdrücklich hervorgehoben ist, in der Absicht, der Regierung eine hinreichend genaue Grundlage für die Erhebung der Alkoholsteuer zu verschaffen; Mendelejeff dagegen hatte bei seiner Untersuchung ganz andere Zwecke vor Augen. Er wünschte zu erforschen, ob bei chemischen Verbindungen mit wechselndem Verhältnisse, z. B. bei den sogen. Gemischen von Flüssigkeiten, das Maximum der Verdichtung mit stöchiometrischen Verhältnissen zusammenfalle. Sein Streben war darauf gerichtet, ein Gesetz zu ermitteln für die Veränderungen der Dichtigkeit im Verhältnisse zum Procentgehalte, oder anders ausgedrückt, eine Formel zu finden für die Berechnung der Dichtigkeit aus dem Procentgehalte und umgekehrt; was den letzteren Punkt betrifft, so kommt er (S. 275) zu dem Schlusse, dafs trotz aller genauen Bestimmungen es ihm ebenso wenig wie seinen Vorgängern geglückt ist, dieses Gesetz aufzufinden. Seine Untersuchungen, welche mit aller möglichen Vorsorge und mit aufserordentlicher Genauigkeit ausgeführt worden sind,

Digitized by Google

und durch die Bestimmung der möglichen Fehler, der Correctionen und Interpolationen für die mathematische Fertigkeit des Verfahrens ein ausgezeichnetes Zeugnifs ablegen, bestätigen nicht allein vollständig die Resultate seiner Vorgänger, sondern beweisen überdies, dafs die erreichbare Genauigkeit bei den Dichtigkeitsbestimmungen der Gemische von Alkohol und Wasser eine Gränze hat, welche allerhand störenden Einwirkungen zuzuschreiben ist, und es unmöglich macht eine gröfsere Genauigkeit zu erreichen, als bis auf ± ein Zehntel Proc. Alkohol in den Gemischen.

Die ausführliche Entwicklung Mendelejeff's über die wahrscheinlichen gröfsten Fehler, welche den Bestimmungen der verschiedenen Versuche anhaften, wollen wir, da sie von geringerer praktischer Bedeutung sind, hier nur im Vorübergehen berühren, um allein auf die verkehrten Angaben rücksichtlich meiner Versuche hinzuweisen.

Die Einwürfe Mendelejeff's gegen meine Versuche sind: dafs ich von der hydrostatischen Wägung Gebrauch gemacht habe, anstatt von der Wägung in Fläschchen; ihm zufolge mufs sich bei der hydrostatischen Wägung der Alkoholgehalt des Gemisches stets verändern; ferner, dafs mein Kegelglas bei der Bestimmung nur einen Inhalt hatte von 12,865 Gr. (lies CC.); das Letztere ist richtig für die Bestimmung der Dichtigkeiten der Gemische von Alkohol und Wasser, aber nicht bei der Bestimmung der Dichtigkeit des absoluten Alkohols, bei welcher, wie gesagt, in wissenschaftlichem Interesse vor Allem eine besondere Genauigkeit wünschenswerth ist; bei dieser habe ich ein Kegelglas benutzt von ungefähr 54 CC. und überdies noch eine Bestimmung ausgeführt in einem geschlossenen Kölbchen, worin ein Thermometer angebracht war, ungefähr in derselben Weise, wie bei den Versuchen von Mendelejeff. Die Resultate, welche ich auf diese zwiefache Weise bei ein und demselben Alkohol erhielt, 0,79407 und 0,79428, obgleich wenig von einander verschieden, zeigen doch, dafs durch die hydrostatische Wägung eine geringere Dichtigkeit erhalten wurde, als durch die Wägung im geschlosse-

Digitized by Google

nen Kölbchen, was nicht der Fall seyn könnte, wenn während des Offenstehens an der Luft der Alkohol Wasser angenommen hätte.

Da ich bei der Mittheilung meiner Versuche nicht wie Mendelejeff alle Vorsichtsmaafsregeln aufgezählt habe, die dabei genommen wurden, so mufs ich hier bemerken, dafs die Art und Weise, wie durch uns die hydrostatische Wägung ausgeführt wurde, die Möglichkeit einer Veränderung der Flüssigkeit sehr gering machte, indem zwischen dem Uebergiefsen des Alkohols in das Glas und dem Ende der Wägung niemals über eine halbe Minute verstrichen ist. Man erlangt diefs auf folgende Weise. Nachdem das Glas wiederholt mit der Flüssigkeit ausgespült und hierauf gefüllt worden ist, führt man eine vorläufige hydrostatische Wägung aus, wobei es auf 1 bis 2 Milligramm nicht ankommt; während die Gewichte auf der Waagschale liegen, giefst man das Glas leer, füllt es auf's Neue mit Alkohol von derselben Sorte, und setzt das Glas auf die Waage, die nun geschlossen bleiben kann, da man allein mit dem Reiterchen zu operiren hat. Wenn man eine gute Waage hat (wie ich deren stets eine von Oertling in Berlin benutzte), die niemals verkehrt ausschlägt, und wenn man keiner gröfseren Genauigkeit nachjagt als bis auf ein halbes Milligramm, so ist die ganze Wägung binnen einer Minute abgelaufen. Unmittelbar nach der Wägung ward die Temperatur auf's Neue abgelesen und die Bestimmung nur dann gelten gelassen, wenn das Thermometer wieder 15° C. anzeigte, worauf die Flüssigkeit vor der Wägung gebracht war. Die Genauigkeit der Wägung bei meinen Versuchen ging nicht, wie Mendelejeff angiebt, bis auf ± 0,001, sondern bis auf 0,0005 Mgr. Je schneller eine Wägung von Gefäfsen, deren Oberfläche, wie Regnault und Stafs bewiesen haben, durch allerlei uns noch nicht genugsam bekannte Ursachen, Elektricität, Condensation von Gasen usw. sich stetig verändert, abgelaufen ist, um so mehr Vertrauen verdient dieselbe meiner Ansicht nach. Die Bestimmung kleinerer Gewichtstheile als Milligramm aus

Digitized by Google

den Schwingungen der Nadel mittelst eines Fernrohres, wie dieſs durch Mendelejeff geschehen ist, führt meiner Meinung nach eher zur Ungenauigkeit als zur Genauigkeit. Alleinig dann kann man hierauf einigen Werth legen, wenn, wie dieſs bei den Versuchen des genannten Gelehrten der Fall war, auf beiden Schalen der Waage Apparate stehen mit gleicher Oberfläche und aus gleichartigem Stoffe, auf welche die uns unbekannten Einflüsse gleichmäſsig einwirken; diese Vorsorge ist von Mendelejeff, welcher gläserne Apparate mit kupfernen Gewichten gewogen hat, nicht in Acht genommen.

Mendelejeff, welcher, wie er sagt, die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\frac{5}{1000}$ eines hunderttheiligen Grades bestimmt, macht mir natürlich Ungenauigkeit zum Vorwurf, da ich nur Zehntel eines Grades ablese. Ich bewundere diese groſse Genauigkeit, welche erreicht wurde, indem man den Faden des Fernrohres auf $\frac{1}{3}$ der Höhe des Meniscus, vom höchsten Punkt ab richtete, und Correctionen einführte für die feine Quecksilbersäule des Thermometers, welche aus der Flüssigkeit hervorragte; aber ich lege auf solche ferngehende Genauigkeit sehr wenig Werth, wenn ich dabei lese, daſs die Grade des Thermometers, die natürlich nicht von 0 bis 100° C. laufen, bestimmt sind durch Vergleichung mit einem Normalthermometer, an welchem im Jahre 1859 der Nullpunkt bei + 0,08, der Hundertpunkt bei 100,103, im Jahre 1864 aber der Nullpunkt bei + 0,500 stand, während der Hundertpunkt damals nicht bestimmt zu seyn scheint. Mendelejeff fügt hinzu, daſs der Nullpunkt seines Normalthermometers 1859 gestanden habe bei 0,08, alsdann bis 1862 gestiegen bis auf 0,5 und auf diesem Punkt seitdem constant geblieben sey. Die letztere Angabe glaube ich meinen eigenen Erfahrungen gemäſs entschieden bezweifeln zu müssen. Bei meinen Untersuchungen gebrauchte ich ein Thermometer No. 381 von Fastré Aîné zu Paris mit einer willkührlichen, doch gleichmäſsigen Theilung in 745 Theile, wovon Fastré selbst

Digitized by Google

im Juni 1854 angiebt: $B = 756$, $T = 12{,}50$, $H = 755{,}05$ $P = 99{,}80$; le point $99{,}80 = 683{,}0$, le point $0 = 22{,}0$; der wahre Hundertpunkt war also damals bei $760^{mm} = 684{,}3$. Im Jahre 1858 habe ich dieses Thermometer selbst untersucht und den Nullpunkt gefunden ebenfalls bei 22,0; den wahren Hundertpunkt bei $760^{mm} = 685{,}0$, wobei das ganze Thermometer in eine doppelte Umhüllung von Dampf gebracht war. Am 26. December 1869 habe ich dasselbe Thermometer auf's Neue untersucht, und fand nun den Nullpunkt $= 25$; am 29. Dec. wurde der Hundertpunkt bestimmt, und bei $764{,}8^{mm}$ und $2{,}4^{\circ}$ C. gefunden bei 687,5; mithin der wahre Hundertpunkt bei 686,24. Da nun jeder Grad übereinkommt mit 6,6224 Theilungseinheiten (ungefähr $3{,}78^{mm}$), so lag der Nullpunkt um $\frac{45}{100}$ eines Grades höher, als in den Jahren 1854 und 1858, und der Hundertpunkt $\frac{25}{100}$ eines Grades höher als 1854 und $\frac{19}{100}$ höher als 1858. Als ich einige Stunden später auf's Neue den Nullpunkt bestimmte, fand ich diesen statt auf 25 auf 24, also $\frac{15}{100}$ eines Grades niedriger als bevor das Thermometer in Dampf gebracht worden war. Uebrigens ist es allgemein bekannt, dafs bei sehr empfindlichen Thermometern der Nullpunkt nicht constant bleibt, nachdem das Thermometer hohen Temperaturen ausgesesetzt gewesen ist. Am 25. Febr. und 20. März 1870 wurde der Nullpunkt noch stets auf 24 gefunden; das Thermometer war in der Zwischenzeit nicht hohen Temperaturen ausgesetzt worden.

An einem Thermometer von Salleron in Paris, ebenfalls mit willkührlicher Theilung, und schon zehn Jahre in meinem Besitze, wurde am 29. Dec. 1869 der Nullpunkt gefunden $= 156{,}0$ und der Siedepunkt bei $764{,}8^{mm}$ und $2{,}4^{\circ}$ C. $= 714{,}0$, mithin der wahre Hundertpunkt bei $760^{mm} = 712{,}84$: woraus die Länge eines Grades bestimmt wurde auf 5,5984, oder die Theilungseinheit auf $0{,}178^{\circ}$ C. Eine Stunde später lag der Nullpunkt bei 153,0; die Veränderung betrug also $\frac{534}{1000}$ eines Grades. Das Thermometer wurde seitdem nicht wieder in hohe Temperatur gebracht, und am 25. Febr. 1870 der Nullpunkt gefunden bei 154,5, am

Digitized by Google

20. März bei 155,0. Bedarf es mehr um zu beweisen, dafs ein gläsernes Quecksilberthermometer nicht das Instrument ist, womit man bei Temperaturbestimmungen eine Genauigkeit bis auf $\frac{1}{100}$ eines Temperaturgrades erreichen kann?

Nach dieser Erfahrung wird es Niemand Wunder nehmen, dafs ich auf die Bestimmung von halben Hunderteln von Temperaturgraden nicht sonderlichen Werth lege, dafs ich bei der Ermittlung von Temperaturunterschieden zufrieden bin mit Zehnteln von Graden, ebensowohl wie mit der Bestimmung von halben Milligrammen bei Wägungen, wenn ungleichartige Körper, wie kupferne Gewichte und gläserne Apparate, mit einander verglichen werden.

Mendelejeff sagt ferner, wenn man die Ausdehnung von Flüssigkeit bestimme mittelst eines Dilatometers, welches in ein Gefäfs mit erkaltetem Wasser gesetzt ist, so könne bei der Temperaturbestimmung ein Fehler von 0,5° C. stattfinden. Ich gebe dieſs zu, wenn das Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit sehr grofs ist im Verhältnifs zu dem erkaltenden Wasser; wie aber meine Bestimmungen gemacht worden sind, nämlich in einem gläsernen Cylinder, der mehrere Maafs Wasser enthielt, welches, um eine gleichmäfsige Temperatur durch das ganze Gefäfs zu erzielen, durch einen Luftstrom in fortdauernder Bewegung erhalten wurde, kann nach meinem Urtheil der gröfstmögliche Fehler höchtens 0,1° C. betragen, wodurch also in der spec. Gewichtsbestimmung nicht ein Fehler von 0,0004 bis 0,0005 sondern höchstens von 0,0001 entstehen kann.

Doch wenden wir uns lieber zu den Resultaten der Untersuchungen, und vergleichen wir dabei die unserigen sowohl mit denjenigen von Mendelejeff, als auch mit denen unserer Vorgänger, Gilpin, Gay-Lussac, Drinkwater, Fownes und Andere. Wir müssen an erster Stelle den absoluten Alkohol besprechen, da doch von der richtigen Bestimmung seiner Dichtigkeit der Werth der ganzen Untersuchung abhängt; um Weitläufigkeit zu vermeiden mufs ich rücksichtlich der Besonderheiten auf meine Abhandlung

Digitized by Google

verweisen [1]). Zunächst mufs ich noch auf einen Umstand aufmerksam machen, welcher bei der Beurtheilung der ganzen Frage nicht ohne Gewicht ist. Wir besitzen kein einziges sicheres Mittel, um uns zu überzeugen, ob dasjenige, was wir absoluten Alkohol nennen, *chemisch reiner* Alkohol ist; durch mehrmalige Destillation mit Wasser entziehenden Körpern, bis wiederholte Destillation ein Produkt liefert, dessen Dichtigkeit sich nicht mehr vermindert, erhalten wir grofse Wahrscheinlichkeit, dafs wir ein wasserfreies Produkt vor uns haben; aber damit ist keineswegs bewiesen, dafs in unserem Aethylalkohol nicht ein anderer Alkohol vorkomme von gröfserer oder geringerer Dichtigkeit, ein Aether, ein Aldehyd, oder ein anderer flüchtiger Körper, dessen Siedepunkt von demjenigen des Aethylalkohols wenig verschieden ist. Für das Vorhandenseyn von flüchtigen Säuren besteht nach der wiederholten Behandlung mit gebranntem Kalk wenig Wahrscheinlichkeit; aber welcher Art ist die Einwirkung des Kalkes auf den Alkohol, zumal bei höherer Temperatur? Da bei der Destillation mit gebranntem Kalk bei einer Temperatur von 80 bis 90° C. das Uebrigbleibende beinahe farblos ist, so mag man annehmen, dafs keine Zersetzung stattgefunden habe. Anders verhält es sich mit dem Baryumoxyd, welches von Mendelejeff zugleich mit Calciumoxyd verwendet worden ist; Baryumoxyd färbt wasserhaltigen Alkohol nicht, wasserfreien hingegen schon bei gewöhnlicher Temperatur gelblich, welche Farbe beim Erwärmen in Orange übergeht; dafs hierbei Zersetzung, in welchen Produkten, wissen wir nicht, stattfindet, ist mehr als wahrscheinlich.

Man vergesse ferner nicht, dafs die alkoholischen Flüssigkeiten je nach den Körpern aus welchen sie dargestellt werden, verschiedene Alkohole enthalten, von denen sie nur sehr mühsam und unvollkommen durch fractionirte Destillationen und Behandlung mit verschiedenen Agentien ge-

1) *Mémoire sur la densité, la dilatation, le point d'ébullition et la force élastique de la vapeur de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. Amsterdam, C. G. van der Post*, 1860.

Digitized by Google

reinigt werden können. Gewifsheit, dafs wir mit *chemisch reinem* Aethylalkohol zu thun haben, ist nicht zu erlangen, und ich begreife nicht, wie Mendelejeff, welcher nur mit einer einzigen Sorte Alkohol gearbeitet hat, S. 248 sagen kann, dafs ihm als entscheidender Beweis für die Reinheit des mit Kalk erhaltenen Alkohols die Erscheinung diente, dafs beim Mischen dieses Alkohols mit Wasser Alkohol von denselben Eigenschaften erhalten werde, wie wenn weniger starker Alkohol zur *Mischung* genommen werde.

Aus diesen Gründen habe ich zwei verschiedene Alkoholsorten, von ganz verschiedenem Ursprung für meine Untersuchungen gebraucht, wovon der eine ohne Zweifel aus Kornbranntwein, der andere, wie mir versichert wurde, aus Trauben dargestellt war. Beide wurden mir geliefert unter dem Namen von absolutem Alkohol, und enthielten etwas über 1 Proc. Wasser; der Alkohol verlor die letzten Spuren Wasser erst nach einer Destillation mit hart getrocknetem kohlensaurem Kali, und fünf aufeinander folgende Destillationen mit gebranntem Kalk, mit welchen Entwässerungsmitteln der Alkohol jedesmal einige Tage lang an einen warmen Ort gestellt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde. Was zuerst überdestillirte, wurde nicht zu den Versuchen verwendet, sondern diente dazu, die vorher getrockneten Vorlagen (Kölbchen von 200 CC.) dreimal auszuspülen; die Destillation, welche stets in einem Wasserbade stattfand, wurde abgebrochen, sobald ungefähr zwei Drittel des Alkohols überdestillirt waren. Zu den Proben wurde also weder das erste noch das letzte Destillat verwendet. Die Bemerkung von Mendelejeff, dafs seine Vorgänger wahrscheinlich deshalb eine zu hohe Dichtigkeit für den absoluten Alkohol erhalten, weil sie nicht gewufst hätten, dafs die ersten Destillationsproducte specifisch schwerer seyen, findet also auf meine Versuche keine Anwendung. Ich wiederhole hier aus meiner Abhandlung, dafs der Alkohol nicht eher als absolut angesehen wurde, bis derselbe nach der zweiten Destillation, nachdem das erste

Digitized by Google

Product einige Tage lang an einem warmen Orte in einer mit Kautschukstopfen geschlossenen Retorte, welche kurz vorher gebrannten Kalk enthielt, gestanden hatte, wiederum dieselbe Dichtigkeit zeigte. Bei einer dieser Proben wurden die folgenden Werthe erhalten, bei 15° C., verglichen mit Wasser von 15° C.

Alkohol vor der Destillation	0,7990
Nach der Destillation mit kohlensaurem Kali	0,7982
Nach der 1. Destillation mit Kalk	0,7979
» » 2. » » »	0,7970
» » 3. » » »	0,7958
» » 4. » » »	0,7953
» » 5. » » »	0,7947
» » 6. » » »	0,7947.

Die Bemerkung von Mendelejeff (S. 242), dafs die gröfsere Dichtigkeit, welche seine Vorgänger gefunden haben, einem Versäumnifs zugeschrieben werden müsse, indem die Absorption von Feuchtigkeit aus der Luft und von trockner Luft bei der Destillation und beim Aufbewahren des Alkohols von ihnen übersehen worden sey, findet ebenfalls auf meine Untersuchungen keine Anwendung. Der umgebogene Hals der Glasröhre von dem Liebig'schen Refrigerator pafste fast genau in die Glaskölbchen, und drang einige Centimeter tief darin ein; die Kölbchen von 200 CC. wurden in wenigen Minuten gefüllt bis hoch in den Hals, und darauf verschlossen mit Kautschukstopfen, die zuerst in Kalilauge, hierauf in Wasser und endlich in Alkohol ausgekocht waren, so dafs höchstens ein paar Cubikcentimeter Luft in den Fläschchen übrig blieb. Wie aber auf solche Weise bereiteter und aufbewahrter Alkohol Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, oder mehr Luft absorbiren konnte als bei den Versuchen von Mendelejeff, der doch auch in der Luft destillirte, ist mir unbegreiflich. Dafs die Thatsache, dafs absoluter Alkohol Luft absorbirt, mir bekannt war, erhellt aus dem fünften Hauptstück meiner Abhandlung, wo ich über die Spannung des Alkoholdampfes rede.

Digitized by Google

In Betracht des von Mendelejeff erhobenen, aber nicht bewiesenen Vorwurfs (S. 118 Anm.), dafs ich in den Reductionen und Correctionen an den Versuchen von Fownes mehrere Fehler begangen habe, wollen wir nun die Resultate der verschiedenen Forscher für die Dichtigkeit des absoluten Alkohols vergleichen, wobei ich sowohl die durch mich auf 15° C., als die durch Mendelejeff selbst auf 20° C. umgerechneten Werthe angebe. Ich füge die mir damals unbekannten Resultate des Professor R. S. M. C. Culloh hinzu, welcher i. J. 1848 für die Regierung der vereinigten Staaten ausführliche Untersuchungen unternommen hat, aufgenommen in die *Reports from the Secretary of the Treasury of Scientific investigations*, 30. und 31. Congrefs, Washington 1848 und 1851. Auch die Untersuchungen von M. C. Culloh sind nach Mendelejeff wenig genau (S. 119); sie werden von ihm nicht einmal der Ehre einer genaueren Beurtheilung gewürdigt.

	Abgeleitete Dichtigkeit bei 15° C. berechnet von	bei 20° C. berechnet von
	v. Baumhauer.	Mendelejeff.
Lowitz	0,7940	0,7899
Richter	0,7950	0,7909
Meifsner	0,7940	0,7899
Muncke und Gmelin	0,7940	0,7895
De Saussure	0,7950	0,7909
Gay-Lussac (1816)	0,7941	
» (1822)	0,7940	0,7898
De Gouvenain	0,7976	0,79348
Delezenne	0,7984	0,79361
Dumas und Boullay	0,7931	
Kopp	0,7970	0,79277
Connell	0,7936	
Pierre	0,8029	0,79777
Drinkwater	0,7938	0,78958
Fownes	0,7938	0,78959

Digitized by Google

	Abgeleitete Dichtigkeit bei 15° C. berechnet von v. Baumhauer.	bei 20° C. berechnet von Mendelejeff.
Mc. Culloh	0,7944	
Wackenroder	0,7941	
Pouillet	0,7940	0,7898
Mendelejeff	0,79367	0,78945
v. Baumhauer und van Moorsel	0,79406 0,79415	0,7899

Ich glaube, dafs die Mittheilung dieser Zahlen und der Namen der Gelehrten, welche sie gefunden haben, den Satz in meinen Abhandlungen (S. 11) rechtfertigen: »Es kann kein Zweifel bestehen über die Dichtigkeit des absoluten Alkohols; sie ist völlig genau 0,7940 bei 15° C., verglichen mit Wasser bei seiner gröfsten Dichtigkeit«; und ebenso den Ausspruch Pouillet's (S. 21 in seinem *Mémoire sur la densité de l'alcool*): »*Après cette longue discussion et les expériences qui la terminent, je conclus avec la plus entière conviction que les expérimentateurs qui ne retombent pas sur les nombres de Lowitz et de Gay-Lussac* (beide 0,7940 bei 15° C.) *pour la densité de l'alcool, doivent supposer hardiment qu'ils se trompent; qu'il y a quelque méprise sur la nature du liquide ou quelque cause d'erreur dans la méthode d'observation.*

So lange nicht andere ebenso genaue Proben das Gegentheil beweisen, bleibe ich bei meiner Meinung, dafs durch Wasserentziehung allein die Dichtigkeit des Aethylalkohols bei 15° C. nicht unter 0,7940 gebracht werden kann, und dafs die niedrigeren Zahlen, welche von Mendelejeff, Connel, Fownes, Drinkwater und Dumas und Boullay gefunden sind, entweder einer Unreinheit oder einer theilweisen Zersetzung des Alkohols bei Gelegenheit der Wasserentziehung zugeschrieben werden müssen. Ich mache noch auf die folgenden Worte Mendelejeff's aufmerksam (S. 248): »Es mufs bemerkt werden, dafs der mit Kalk dar-

Digitized by Google

gestellte absolute Alkohol einen schwachen aetherartigen Geruch hat; durch häufiges Destilliren wird derselbe immer schwächer, was nach angestellten Versuchen jedoch das spec. Gewicht des Alkohols nicht beeinflufst.« An dem von mir bereiteten Alkohol habe ich niemals diesen Aether-Geruch wahrgenommen, und ich glaube nicht, dafs reiner Alkohol einen solchen Geruch besitzen darf.

Der Siedepunkt des absoluten Alkohols ist gefunden von

Gay-Lussac (1816)	78°,41 C. bei 760^{mm}
Dumas und Boullay	76 ,6 »
Yelin	77 ,3 »
Pierre	78 ,4 »
Fownes	80 ,7 »
Kopp	78 ,4 »
Mendelejeff	78 ,300 bis 78°,307
v. Baumhauer und van Moorsel	78 ,38

also von Mendelejeff wieder etwas niedriger als von Gay-Lussac, Pierre, Kopp und mir, deren Resultate alle auf 78,4° C. hinauskommen.

Für die Ausdehnung des absoluten Alkohols sind von verschiedenen Untersuchern die folgenden Zahlen gefunden, alle berechnet auf das Volumen bei 0° C. = 1.

Temp.	Gay-Lussac.		Munke.		Kopp.			Mendelej.	v. Baumh. und v. Moorsel.
	1816.	1822.	I.	II.	I.	II.	III.		
5°	1,00506		1,005022	1,005150	1,00517	1,00521	1,00530	1,00521	1,0052
10	1,01018		1,010184	1,010441	1,01048	1,01047	1,01065	1,01049	1,0108
15	1,01533	1,01472	1,015414	1,015857	1,01574	1,01578	1,01604	1,01585	1,0156
20	1,02060		1,020749	1,021384	1,02115	1,02118	1,02151	1,02128	1,0210
23	1,02600		1,026163	1,027007	1,02666	1,02668	1,02706	1,02678	1,0265
30	1,03151	1,03094	1,031647	1,032713	1,03229	1,03227	1,03270	1,03238	1,0321

Mendelejeff legt grofsen Werth darauf, dafs seine Resultate sehr genau übereinkommen mit dem Mittel aus den drei Reihen von Kopp; obgleich, wie er selbst anerkennt, der Alkohol von Kopp nicht absolut war; bei einer Vergleichung der drei Reihen wird es jedoch deutlich, dafs den beiden ersten Reihen ein viel höherer Grad von Wahrschein-

Digitized by Google

lichkeit zukommt als der dritten, welche von jenen ziemlich abweicht. Meine Resulate weichen beinahe gleich viel, oder besser gleich wenig ab von dem Mittel der beiden ersten Reihen von Kopp, wie diejenigen von Mendelejeff, und liegen zwischen den letzteren und denjenigen von Gay-Lussac.

Was endlich die Verdichtung betrifft, bei den Mischungen von Alkohol und Wasser, so kommt auch Mendelejeff zu demselben Schlusse, zu welchem unsere Versuche und diejenigen unserer Vorgänger geführt haben, dafs das Maximum der Verdichtung stattfindet, wenn das Verhältnifs zwischen Alkohol und Wasser ist: 1 Molekül $C_2 H_6 O$ zu 3 Molekülen $H_2 O$, also bei einem Gemisch von 46 Gewichtsprocenten Alkohol und 54 Gewichtsprocenten Wasser. Das Maafs der Contraction beträgt nach Mendelejeff bei 15°C. 3,7840; nach meinen Versuchen 3,762, das heifst also, 53,703 Maafseinheiten Alkohol und 50,060 Maafseinheiten Wasser verdichten sich zu 100 Maafseinheiten. Pouillet hat die Verdichtung berechnet aus den Proben von Gay-Lussac, und gefunden 3,77; seine Zahl liegt also in der Mitte zwischen den Bestimmungen von Mendelejeff und den unserigen.

Diefs möge, was den wissenschaftlichen Theil der Frage betrifft, genügen, für welchen in den Resultaten die Untersuchungen von Mendelejeff meiner Meinung nach nichts Neues geliefert haben. Seine Methode ist gewifs genauer als diejenige seiner Vorgänger, aber Unterschiede von einiger Bedeutung haben sich nicht daraus ergeben, während in Betreff der Dichtigkeit des absoluten Alkohols seine Zahlen, wie mich dünkt, Ursache geben, an der Reinheit seines absoluten Alkohols zu zweifeln.

Was die praktische Seite der Frage betrifft, so kommen wir zu demselben Resultat. Die Untersuchungen von Mendelejeff sind von hohem Werthe, da sie jeden Zweifel, sofern ein solcher noch bestand, wegnehmen müssen, über die Richtigkeit der Basis, auf welcher die Alkoholometrie in den verschiedenen Ländern beruht, und welche wir zu-

Digitized by Google

nächst zu danken haben den Untersuchungen von Gilpin im vorigen Jahrhundert, und den späteren Arbeiten von Gay-Lussac. Die Resultate dieser beiden Forscher weichen nicht mehr von einander ab als $\pm \frac{1}{10}$ Maafsprocent in den Gemischen bei 15° C. oder 15,55° C. (60° F.), bei welcher Temperatur die Versuche angestellt sind, während die Unterschiede bei 0° C. und 30° C. höchstens $\frac{2}{10}$ Maafsprocent betragen. Hierüber haben wir vollkommene Sicherheit erhalten, da wir, seitdem meine Untersuchungen bekannt geworden sind (1860) und wahrscheinlich in Folge derselben, die officiellen Zahlen kennen gelernt haben, nach denen Gay-Lussac die Werthe für seine »*Instruction pour l'usage de l'alcoomètre centésimal*« berechnet hat; früher waren hiervon nur wenige Zahlen durch Berzelius in der zweiten Auflage seines Handbuches (1828) mitgetheilt worden. Collardeau hat nämlich in der Sitzung vom 11. November 1861 der Französischen Akademie Mittheilung gemacht über die Dichtigkeiten der Gemische von Alkohol und Wasser bei 15° C. (Wasser bei 15° C. = 1) für jedes Maafsprocent Alkohol, berechnet nach der officiellen Tafel von Gay-Lussac. Da aber Berzelius, welchem Gay-Lussac ohne Zweifel die Zahlen mitgetheilt hat, allein von Gemischen von 30 bis 100 Maafsprocenten spricht, so bleibt es noch stets die Frage, ob Gay-Lussac überhaupt Versuche mit schwächeren Gemischen angestellt habe, oder ob nicht die Zahlen für weniger als 30 Maafsprocente von ihm aus den Versuchen seiner Vorgänger abgeleitet seyen; auch Mendelejeff hat keine Proben unter 32 Maafsprocenten genommen, aufser einer mit ungefähr 12 Maafsprocenten, welche die Resultate von Gilpin, Drinkwater und die unserigen bestätigt.

Für unsere Untersuchungen haben wir zwei Reihen von Gemischen dargestellt, von den beiden früher erwähnten Alkoholsorten; jede Reihe von 19 verschiedenen Gemischen, unter einander ungefähr um 5 Procent verschieden, wurde nach einander an demselben Tage, also unter gleichen Umständen dargestellt, und zwar auf folgende Weise. Aus einer

Digitized by Google

Flasche mit absolutem Alkohol, in einem Wasserbade auf 15° C. gehalten und geschlossen mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch welche eine Chlorcalciumröhre zum Abschlufs der Feuchtigkeit der Luft und ein Heber eingesenkt war, der mit einer mittelst Quecksilber genau getheilten Pipette in Verbindung stand, wurden nacheinander 95,90 bis 5 C.C. Alkohol in vorher gut getrocknete, mit Kautschukstopfen geschlossene und gewogene Kölbchen von reichlich 100 C. C. Inhalt abgemessen, sogleich geschlossen und gewogen. Hierauf wurde die Alkoholflasche vertauscht mit einer anderen Flasche, gefüllt mit gut ausgekochtem und hierauf im Vacuo erkalteten destillirtem Wasser, welches ebenfalls während der ganzen Operation auf 15° C. gehalten wurde. In die vorerwähnten Kölbchen wurden nun auf dieselbe Weise 5,10 bis 95 C. C. Wasser abgemessen, und wiederum wie früher nach Schliefsung der Kölbchen, das Gewicht genau festgestellt. Die Kölbchen wurden jede halbe Stunde geschüttelt, und erst am folgenden Tage wurde die Dichtigkeitsbestimmung ausgeführt, nachdem die Flüssigkeit auf 15° C. gebracht war, wobei wir, da eine gröfsere Genauigkeit als bis zur vierten Decimale nicht erstrebt wurde, anstatt des grofsen Kegels, der für die Dichtigkeitsbestimmung des absoluten Alkohols benutzt war, einen kleineren von ca. 13 C. C. verwendeten. Die gefundenen Gewichtszahlen sind in meiner Abhandlung angegeben: sie sind absichtlich nicht von uns ausgerechnet, sondern die Ausrechnung und Interpolation verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. H. C. Dibbitz, gegenwärtig Lehrer an der Höheren Bürgerschule in Amsterdam.

Dafs nicht in unseren 38 Bestimmungen oder 152 Wägungen der eine oder der andere Wägungsfehler vorkomme, will ich keineswegs behaupten. Aber bei der Vergleichung unserer Resultate mit denjenigen der anderen Forscher, und auch mit denjenigen von Mendelejeff, welcher die Genauigkeit viel weiter getrieben hat als wir für nöthig erachteten, ergiebt sich, dafs die meisten Bestimmungen vollständig übereinkommen, dafs wenige um $\frac{1}{10}$ Proc. verschieden sind,

Digitized by Google

während uns einmal, nämlich bei dem Gemenge mit ungefähr 46 Maafsprocenten oder 39 Gewichtsprocenten Alkohol der Unterschied $\frac{2}{10}$ eines Maafsprocentes Alkohol beträgt. Gröfsere Genauigkeit wird nicht nur nicht erfordert, sondern auch, meiner Ueberzeugung nach, bei weiteren Untersuchungen nicht erreicht werden.

Gern gönne ich Hrn. Mendelejeff die Genugthuung, dafs seine Bestimmungen mehr als die unserigen und die von Gay-Lussac mit denjenigen von Gilpin übereinstimmen (S. 274), aber ich bestreite ihm das Recht, das er sich nimmt, seine Zahlen mit denen von Gilpin, Drinkwater und Gay-Lussac zu vergleichen, *unter Annahme*, dafs der Normal-Alkohol von Gilpin, nicht wie Tralles berechnet hat 89,2, sondern 89,06 Gewichtsprocent absoluten Alkohol enthalten habe, und dafs der Alkohol von Gay-Lussac 0,11 und derjenige von Drinkwater 0,047 Gewichtsprocente Wasser enthalten habe, und nicht, wie wir gesehen, wasserfrei gewesen sey.

Einen entscheidenden Beweis endlich für meine Behauptung, dafs das Nachjagen einer so weit getriebenen Genauigkeit bei der Dichtigkeitsbestimmung der Gemische von Alkohol und Wasser zu Nichts führt, giebt Mendelejeff selbst auf der letzten Seite seiner Abhandlung in der Tabelle über die Dichtigkeit der Gemische von 5 zu 5 Gewichtsprocenten bei 0°, 10°, 20° und 30° C. Er fügt hinzu: »Aus diesen unmittelbar aus der Beobachtung abgeleiteten Zahlen wurde durch Interpolation aller derselben folgende Tabelle berechnet.« Und was ergiebt sich nun bei einer Vergleichung dieser beiden Tabellen? Dafs die Unterschiede zwischen dem gefundenen und den berechneten Zahlen mehrmals über 0,0001 betragen, selbst mehr als 0,0002, wie bei der Mischung mit 40 Gewichtsprocenten bei 20° C., wo gefunden wurde 0,93511 und berechnet 0,93536, was in Maafsprocenten ein Unterschied von *mehr als einem Zehntel* ausmacht; einmal beträgt der Unterschied sogar über 0,0003, nämlich bei dem Gemisch mit 30 Gewichtsprocenten bei 0° C., wo gefunden wurden 0,96540, berechnet 0,96508; das wird

Digitized by Google

ein Unterschied von fast *drei Zehnteln* Maafsprocent; der grofse Unterschied bei 80 Proc. und 10° C., nämlich 0,82515 und 0,85210, ist einem Druckfehler zuzuschreiben, welcher sowohl in der Russischen Abhandlung (S. 115) als auch in dem Auszuge in diesen Annalen (S. 279) vorkommt.

Als Gesammtresultat dieser Mittheilungen ergiebt sich, meinem Urtheile nach, dafs wir Mendelejeff zu Dank verpflichtet sind für seine ausgezeichneten Untersuchungen, welche die Resultate seiner Vorgänger bestätigen, dafs aber kein Grund besteht, um in den Tabellen [1]), welche ich für die Niederländische Regierung angefertigt habe, irgend welche Veränderung anzubringen. Mit Rücksicht auf den Gebrauch meiner Tafeln aufserhalb der Niederlande wiederhole ich hier, was in der Vorrede zu diesen Tafeln (S. 15) gesagt worden ist: »In Frankreich, Belgien und Deutschland wird der Gehalt der Branntweine zum Zwecke der Steuererhebung, ebenso wie in den nachfolgenden Tafeln nach Maafsprocenten reinen Alkohols berechnet; in Frankreich und Belgien nach dem Alkoholometer von Gay-Lussac bei einer Normaltemperatur von 15° C., in Deutschland nach dem Alkoholometer von Tralles bei einer Normaltemperatur von $12\frac{1}{2}$° R. ($15\frac{5}{8}$° C.). Obgleich nun die specifischen Gewichte, welche bei der Verfertigung der erwähnten Alkoholometer zu Grunde gelegt sind, hier und da ein wenig abweichen von denjenigen, welche der Berechnung der nachfolgenden Tafel zu Grunde liegen, so beträgt doch der gröfste Unterschied, und dies nur hier und da, $\frac{2}{10}$ bis $\frac{3}{10}$ Proc., so dafs man, wenigstens für gewöhnliche Berechnungen, die Angaben jener Alkoholometer gleich erachten kann denjenigen der nachfolgenden Tafeln, beide bei der Temperatur von 15° C.«

1) Tafeln zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Gemengen aus Alkohol und Wasser mittelst des hunderttheiligen Aräometers und Thermometers, Leipzig Fr. Fleischer 1861, und Tafeln zur Bestimmung der Procente reinen Alkohols im Weingeist vermittelst des hunderttheiligen Aräometers und Thermometers, Haag 1863.

Digitized by Google

III. *Ueber den Ausfluſs des Quecksilbers aus gläsernen Capillarröhren; von Emil Warburg.*

Poiseuille[1]) und Hagen[2]) haben zuerst experimentell die Gesetze ermittelt, nach welchen Wasser durch enge, cylindrische Capillarröhren strömt. Das Capillarrohr liege horizontal und verbinde zwei mit Wasser gefüllte Reservoirs; es werde die Differenz der Drucke an den beiden Endquerschnitten des Rohres fortwährend auf dem Werthe P gehalten. In diesem Fall fand Poiseuille die Wassermenge Q, welche in der Zeiteinheit durch das Capillarrohr strömt

$$Q = K\frac{PR^4}{L},$$

wo L die Länge des Rohres,

R dessen Radius,

K eine Constante bedeutet, welche von den geometrischen Dimensionen des Rohres unabhängig ist. Die damalige Hydrodynamik, welche die innere Reibung der Flüssigkeiten noch nicht in Rechnung zog, verlangte anstatt der 4ten Potenz die 3te Potenz des Radius. Aus diesem Grunde veranlafste die von der Pariser Akademie mit der Prüfung des Poiseuille'schen Gesetzes beauftragte Commission — Arago, Babinet, Piotert, Regnault — den Entdecker, auch mit Aether und Quecksilber zu experimentiren. Für Aether fand Poiseuille sein Gesetz bestätigt. »Aber das Quecksilber«, fährt der Commissionsbericht fort, »zeigte andere Resultate. Nach einigen Versuchen des Hrn. Poiseuille nähert sich die Ausflufsgeschwindigkeit (menge) sehr der Proportionalität mit der ersten (dritten) Potenz der Durchmesser. Diese Uebereinstimmung mit dem theoretischen Gesetz erklärt sich leicht. Da nämlich das Quecksilber die Wände der Röhre nicht näfst, so mufs es in seinen einzel-

1) *Mémoires des savants étrangers IX.* Pogg. Ann. Bd. 58, S. 424 ff.
2) Pogg. Ann. Bd. 46, S. 423 ff. Abhandlungen der Berl. Akad. 1854.

Digitized by Google

nen Fäden eine viel geringere Verschiedenheit der Geschwindigkeit darbieten und folglich sich mehr den Bedingungen nähern, welche bei Aufstellung der theoretischen Formel angenommen werden. Allein wir müssen hinzufügen, dafs Hrn. Poiseuille's bisherige Versuche über den Ausfluſs des Quecksilbers weder in hinlänglicher Zahl, noch unter recht genügenden Umständen angestellt worden sind, um diese Resultate mit vollem Vertrauen annehmen zu können. Die Commission hat daher geglaubt, den Verfasser zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand auffordern zu müssen.

Soviel dem Verf. bekannt, hat aber weder Poiseuille, noch ein anderer Physiker diesen Gegenstand weiter festgestellt. Derselbe gewinnt an Interesse, wenn man ihn im Lichte der neueren Theorie der Ausflufserscheinungen betrachtet, die aus den allgemeinen Gleichungen für reibende Flüssigkeiten von Stokes [1]), Helmholtz [2]) und Stefan [3]) hergeleitet ist. Nach Helmholtz ist das Gewicht der pro Sec. ausgeflossenen Flüssigkeit

$$Q = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{p_0 - p_1}{k^2 L} (R^4 + 4\lambda R^3),$$

wo

p_0 und p_1 die absoluten Werthe der Drucke an den beiden Röhrenenden,

k^2 die Reibungsconstante der Flüssigkeit [4]),

λ eine Constante bedeutet, welche von der Natur der Flüssigkeit und der Röhrenwand abhängt und von Helmholtz der Gleitungscoëfficient genannt wird.

Diese Formel geht in die Poiseuille'sche Formel über, wenn die Constante $\lambda =$ Null gesetzt wird.

Die theoretische Entwicklung beruht auf der Annahme, dafs in dem gröfsten Theil der Röhre die Flüssigkeit sich

1) *Cambridge Trans. VIII.*

2) Wien. Ber. 1860, Bd. XI.

3) Wien. Ber. 1862, Bd. XLVI, 2te Abth.

4) Ueber deren Bedeutung s. Stokes, welcher dieselbe durch μ' bezeichnet, *Cambr. Trans. IX*, 2; Meyer, Pogg. 113; Stefan, Wiener Ber. l. c.

Digitized by Google

nur parallel der Röhrenaxe bewege. Aus dieser Annahme und der Anwendung der Bewegungsgleichungen für reibende Flüssigkeiten geht hervor, dafs die Bewegung der Flüssigkeit in dem Rohr sich folgendermaafsen gestaltet. Dieselbe zerfällt in concentrische, der Röhrenwand parallele Hohlcylinder, welche sich gleichsam wie feste Cylinder in einander fortschieben, so, dafs die Geschwindigkeit der verschiedenen Hohlcylinder von der Axe des Rohres nach der Wand hin abnimmt.

Bezeichnen wir mit v die Geschwindigkeit des Hohlcylinders, dessen Radius $= \varrho$, so ändert sich der Differentialquotient $\frac{dv}{d\varrho}$, wenn man von der Axe des Rohres nach der Peripherie hin fortgeht und nimmt an dieser Peripherie selbst einen bestimmten Werth an. Die Constante λ bezeichnet nun eine Länge, welche angiebt, in welcher Entfernung von der Röhrenwand jenseits derselben die Geschwindigkeit v Null seyn würde (allgemeiner: .... v gleich der Geschwindigkeit der Röhrenwand seyn würde), wenn $\frac{dv}{d\varrho}$ von der Röhrenwand an constant bliebe. Ist folglich $\lambda =$ Null, wie nach Poiseuille für Glas und Wasser, so bedeutet dieses ein Haften des äufsersten wässrigen Hohlcylinders an der Röhrenwand: das Wasser fliefst gleichsam in einer Röhre aus Wasser. Ist aber λ nicht = Null, wie nach Poiseuille's Versuchen für Glas und Quecksilber der Fall zu seyn scheint und für nicht benetzende Flüssigkeiten wohl allgemein angenommen wird [1]), so bedeutet dieses, dafs der äufserste Queck-

1) Stefan (Wien. Ber. XLVI, Bd. II.) hat sogar neugrdings die Ansicht ausgesprochen, dafs beim Quecksilber die verschiedenen Fäden in engen Röhren eine so geringe Verschiedenheit in ihrer Geschwindigkeit darbieten, dafs beim Ausflufs des Quecksilbers merklich nur die Reibung am Glase in Betracht käme; in welchem Falle, wie schon die ältere Theorie entwickelt, die Ausflufsmengen sich wie die dritten Potenzen der Radien verhalten müssen. Ebenso behandelt Stefan (Ib. S. 510) die Theorie der Schwingungen einer Quecksilbermasse in einem heberförmigen Rohr; er setzt die Geschwindigkeit innerhalb eines Querschnittes constant und schreibt danach die Abnahme dieser Schwingungen nur

Digitized by Google

silbercylinder mit endlicher Geschwindigkeit an der Gefäfswand vorbeigleitet.

Indem der Verfasser sich die Aufgabe stellte, die Gleitung der Flüssigkeiten an festen Körpern näher zu studiren [1]), schienen danach Versuche über den Ausflufs des Quecksilbers aus Glasröhren der geeignete Weg zu seyn. Indefs haben die Versuche zu dem unerwarteten Resultate geführt, dafs, entgegen den oben erwähnten Poiseuille'schen Versuchen, die Ausflufsmengen sich, wie beim Wasser, genau wie die vierten Potenzen der Röhrenradien verhalten. Es ist daraus zu schliefsen, dafs auch für die Berührung von Glas und dem verhältnifsmäfsig schlecht an demselben haftenden Quecksilber innerhalb der Gränzen der Versuche $\lambda = o$ zu setzen ist, d. h. dafs eine Gleitung zwischen Quecksilber und Glas nicht Statt hat, und der Ausflufs des Quecksilbers aus einer engen Glasröhre wie aus einer quecksilbernen Röhre geschieht. Die Versuche sollen im Folgenden genauer beschrieben werden.

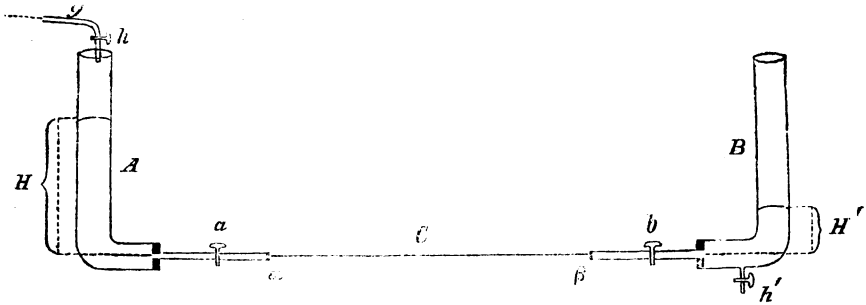
Wenn man das Quecksilber aus dem einen Ende des Capillarrohres frei in die Luft abtropfen liefse, so würde an diesem Ende der Druck der Atmosphäre stattfinden, vermehrt um eine variable, von der augenblicklichen Gestalt des Tropfens abhängige Gröfse. Um dem Druck an diesem Ende eine scharfe Bedeutung zu geben, war es daher unerläfslich, dafs der Ausflufs unter Quecksilber geschah; schon Poiseuille liefs aus demselben Grunde bei seinen Versuchen mit Wasser den Ausflufs unter Wasser vor sich gehen. Poiseuille brachte den treibenden Druck dadurch hervor, dafs er die Luft über der Flüssigkeit comprimirte; in den hier zu beschreibenden Versuchen ward der Druck, wie bei den Hagen'schen Versuchen, durch das fliefsende Queck-

der Reibung des Quecksilbers am Glase zu; gemäfs dieser Theorie benutzt er Beobachtungen von Ludwig über das Decrement dieser Schwingungen, um die Reibung zwischen Glas und Quecksilber zu berechnen.

1) Die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers durch ein Glasrohr fand der Verf. nicht verändert, als dasselbe inwendig versilbert worden war.

Digitized by Google

silber selbst hervorgebracht. Nach diesen Principien war der Versuchsapparat folgendermaafsen eingerichtet.



Zwei verticale, etwa 300^{mm} lange, dickwandige Glasröhren A und B von 34^{mm} Durchmesser waren unten kurz rechtwinklig umgebogen und hier durch das horizontal liegende Capillarrohr C verbunden. Um das Fliefsen des Quecksilbers nach Belieben unterbrechen zu können, waren zwischen dem Capillarrohr C und den Röhren A und B weite Glashähne a und b eingeführt. Die fünf Theile des Apparates waren durch Korke verbunden.

Um das Poiseuille'sche Gesetz zu prüfen, war es erforderlich, die Quecksilberhöhe in A und B constant zu erhalten, und dazu mufste in dem Maafse, als Quecksilber aus dem einen Rohr A in das andere B überflofs, in A Zuflufs von Quecksilber, in B Abflufs stattfinden. Der Zuflufs für A wurde von der Flasche M geliefert und konnte durch den Hahn h an der rechtwinklig gebogenen Glasröhre g regulirt werden. Der Abflufs aus B geschah durch den Hahn h' und ward durch denselben regulirt. Die aus h' in der Zeit t ausgeflossene Quecksilbermenge Q ward gewogen; dann ist $\frac{Q}{t}$ die Ausflufsmenge in der Zeiteinheit.

In der Formel für die Ausflufsmengen kommen die Drucke p_α und p_β an den Endquerschnitten α und β des Capillarrohrs vor. Es ist nun die Druckhöhe p_α, wenn das Quecksilber ruht, oder der Hahn b geschlossen ist, in Quecksilberhöhe = der Höhe H der Quecksilberkuppe in A über der Axe des Rohres C; ebenso ist, wenn der Hahn a

Digitized by Google

geschlossen ist, $p_\beta = H' =$ der Höhe der Quecksilberkuppe in B über der Axe des Rohres C. Wenn aber bei constanten Niveaus A und B das Quecksilber von A nach B zu im Fliefsen begriffen ist, so sind die Drucke p_α und p_β von H und H' verschieden um Gröfsen, welche mit der Geschwindigkeit des Fliefsens wachsen und bei hinreichend kleinen Geschwindigkeiten zu vernachlässigen sind. Durch einige vorläufige Versuche überzeugte sich der Verfasser, dafs in seinen Versuchen eine merkliche Aenderung des statischen Druckes durch die Bewegung nicht eintrat. Es wurde nämlich zwischen a und α ein Manometer eingeschaltet, Hahn b geschlossen, und der Stand des Quecksilbers im Manometer durch ein Kathetometer abgelesen. Darauf ward der Hahn b geöffnet und die Niveaus in A und B in der angegebenen Weise unverändert erhalten. Es zeigte sich stets, dafs das Quecksilber im Manometer denselben Stand hatte, welchen es bei ruhendem Quecksilber eingenommen. Ebenso verhielt sich ein Manometer zwischen b und β. Da bei diesen Versuchen das weiteste Capillarrohr und der stärkste Druck benutzt ward, der überhaupt zur Anwendung kam, so konnte unbedenklich für p_α und p_β stets H und H' genommen werden.

Die Niveaus in A und B wurden mit dem Kathetometer abgelesen.

Die Capillarröhren, deren mittlere Radien man durch Auswägung mit Quecksilber bestimmte [1]), wurden vor den Versuchen erst mit Salpetersäure ausgekocht, dann mit destillirtem Wasser, hierauf mit absolutem Alkohol abgespült und endlich durch Hindurchsaugen warmer Luft getrocknet.

Nachdem in dieser Weise der ganze gläserne Versuchsapparat gereinigt war, ward derselbe mit gut gereinigtem Quecksilber gefüllt. Dasselbe hatte vorher einen Tag lang unter verdünnter Schwefelsäure gestanden, der man ein wenig Salpetersäure zugesetzt hatte, und war darauf mit destillirtem Wasser abgespült und warm getrocknet wor-

1) Die Temperatur des Quecksilbers ward dabei zu 17° genommen, und daher die Dichtigkeit desselben = 13,55 gesetzt.

Digitized by Google

den. Ein begränzter Faden dieses Quecksilbers bewegte sich mit der gröfsten Leichtigkeit in einem Capillarrohr, das in der beschriebenen Weise gereinigt worden war.

Nachdem man das Capillarrohr C mit Hülfe des Kathetometers horizontal gerichtet hatte, ward den Niveaus in A und B die gewünschte Höhe gegeben, und der Stand des Quecksilbers in den Röhren durch Marken bezeichnet. Auf die Marke an B ward das Fernrohr des Kathetometers gerichtet und etwas Quecksilber abgelassen, so dafs die Kuppe etwas unterhalb des Fadenkreuzes erschien. Darauf wurden die Hähne a und b geöffnet, und, indem h' geschlossen, der Zeitmoment t notirt, zu welchem die Kuppe in B an dem Fadenkreuz erschien. Nachdem eine hinlängliche Zeit bei constanten Niveaus A und B Quecksilber von A nach B über- und aus h' ausgeflossen war, liefs man kurz vor Ende des Versuchs aus B soviel Quecksilber ab, dafs die Kuppe in B eben unterhalb des Fadenkreuzes erschien, schlofs h und notirte den Zeitmoment t', zu welchem die Kuppe in B an dem Fadenkreuze sichtbar ward. Man wog das aus B ausgeflossene Quecksilber Q und hatte dann die Ausflufsmenge in der Sekunde $= \frac{Q}{t' - t}$.

Bei gröfseren Ausflufsgeschwindigkeiten konnte man Zu- und Abflufs durch die Hähne h und h' continuirlich stattfinden lassen, bei kleineren Geschwindigkeiten liefs man ruckweise zu- und abfliefsen. Die Hauptfehlerquelle bei diesen Versuchen liegt in der Bestimmung der Zeitmomente t und t'; doch kann der procentische Fehler durch Vergröfserung des Zeitintervalls $t' - t$ beliebig verringert werden. 1 Proc. ward als zulässiger Fehler betrachtet.

Das Gesetz

$$Q = \frac{\pi (p_\alpha - p_\beta)}{8 k^2 L} (R^4 + 4 \lambda R^3)$$

gilt theoretisch und erfahrungsgemäfs nur, wenn die angewandten Röhren hinreichend lang und eng gewählt werden. Es sagt aber dieses Gesetz aus, dafs, wenn überhaupt die Gesetze des linearen Fliefsens passen, ob λ Null ist oder

Digitized by Google

nicht, die Ausflufsmengen der Druckdifferenz $p_\alpha - p_\beta$ proportional sind. Nimmt man die Röhren zu kurz oder zu weit, so wächst die Ausflufsmenge langsamer, als die Druckdifferenz [1]). Um daher zunächst Dimensionen aufzufinden, für welche überhaupt die Gesetze des linearen Fliefsens gelten, ward die Abhängigkeit der Ausflufsmenge vom Druck für verschiedene Röhren untersucht. Folgende Resultate wurden erhalten [2]).

I. Rohr. $L = 605^{mm}$. $R = 0^{mm},40615$. Mittl. Temp. 15°.

$p_\alpha - p_\beta$	A beob.	ber. n. d. Gesetz d. Drucke.	Diff.
$99^{mm},8$	1808^{gr}	1385^{gr}	$+ 423^{gr} = 25$ Proc.
$185^{mm},9$	2580^{gr}		

II. Rohr. $L = 626^{mm}$. $R = 0^{mm},31385$. Mittl. Temp. 18°.

$p_\alpha - p_\beta$	A beob.	ber. n. d. Gesetz d. Drucke.	Diff.
$101^{mm},1$	303^{gr}	292^{gr}	$+ 11^{gr} = 3,5$ Proc.
190^{mm}	549^{gr}		

III. Rohr. $L = 871^{mm},5$. $R = 0,22346$. Mittl. Temp. $17\frac{1}{4}°$.

$p_\alpha - p_\beta$	A beob.	ber. n. d. Gesetz d. Drucke.	Diff.
$100^{mm},6$	$126^{gr},5$	$127^{gr},1$	$- 0^{gr},6 = 0,5$ Proc.
$193^{mm},3$	$244^{gr},3$		

IV. Rohr. $L = 461^{mm}$. $R = 0^{mm},14447$. Mittl. Temp. $17\frac{2}{3}°$.

$p_\alpha - p_\beta$	A beob.	ber. n. d. Gesetz d. Drucke.	Diff.
$99^{mm},2$	$41^{gr},8$	$41^{gr},4$	$+ 0^{gr},4 = 0,97$ Proc.
$185^{mm},8$	$77^{gr},5$		

Aus vorstehender Tabelle, in welcher A die Ausflufsmenge in 1000″ bedeutet, ist zu schliefsen, dafs für die Röhren I und II unter den Umständen, unter welchen experimentirt wurde, die Gesetze des linearen Fliefsens nicht

1) Vgl. Poiseuille, *Mém. des sav. étr. IX, p.* 465.

2) Die Ausflufsmengen A sind besserer Uebersicht halber alle auf 1000″ reducirt worden.

Digitized by Google

mehr passen. Die mittlere Ausflufsgeschwindigkeit ergiebt sich für Rohr I bei 185^{mm},9 Druckdifferenz zu 367^{mm},33, für Rohr II bei 190^{mm} Druckdifferenz zu 130^{mm},89. Dabei ist zu bemerken, dafs Jacobson [1]) für Wasser noch bei einem Radius von 1^{mm},4328, einer Länge von 620^{mm},4 und einer Ausflufsgeschwindigkeit von 787^{mm},76 (bei welcher das Wasser im Strahl austrat) das Poiseuille'sche Gesetz bestätigt fand. Danach sind die Gesetze des linearen Fliefsens für Wasser bei Röhrenradien und Ausflufsgeschwindigkeiten noch gültig, bei welchen sie für Quecksilber nicht mehr passen.

Man könnte versucht seyn, die Abweichungen der Ausflufsmengen von dem Gesetz der Drucke bei den Röhren I und II unter der Annahme einer Gleitung anders und zwar so zu erklären, dafs die äufsere Reibung des Quecksilbers am Glase nicht, wie die innere, vom Drucke unabhängig sey, — wie die Theorie annimmt — sondern mit demselben wachse. Dann aber müfsten die Ausflufsmengen nicht nur von der Druckdifferenz $p_\alpha - p_\beta$, sondern auch von der absoluten Gröfse dieser Drucke p_α und p_β abhängen. Diese Folgerung findet sich aber durch die Erfahrung nicht bestätigt, wie folgender Versuch zeigt:

Rohr I.

p_α	p_β	$p_\alpha - p_\beta$	A
185^{mm},4	120^{mm},6	64^{mm},8	1251^{gr}
125^{mm}	60^{mm},1	64^{mm},9	1251^{gr}

Die Aufsflufsmengen zeigen sich unabhängig von dem absoluten Werth der Drucke p_α und p_β.

Für die Röhren III und IV findet sich nach der mitgetheilten Tabelle das Gesetz der Drucke bestätigt, und es können daher diese Versuche zur Prüfung des Gesetzes der Radien benutzt werden. Berechnet man nun aus der zweiten Beobachtung am Rohre IV (185^{mm},8 Druckdifferenz) unter der Annahme, dafs $\lambda = 0$, die Ausflufsmenge in 1000″ für das Rohr III bei 193^{mm},3 Druckdifferenz, so findet man:

1) Du Bois und Reichert's Archiv 1860.

Digitized by Google

A beob.	A ber.	Diff.
$244^{gr},3$	$245^{gr},32$	1^{gr}

eine Uebereinstimmung, welche nichts zu wünschen übrig läfst.

Es können hiernach die Versuche mit den Röhren III und IV dazu dienen, die innere Reibungsconstante k^2 [1]) des Quecksilbers zu berechnen. Dieselbe ergiebt sich

aus der 2ten Beobachtung am Rohre III zu 0.1181 } bei 17^0
» » IV » 0.1182 }

in Einheiten, welche $\frac{\text{Quadratmillimeter}}{\text{Sekunde}}$ sind.

Für Wasser ist nach Poiseuille's Versuchen $k^2 = 1{,}087$ bei 17^0. Es ist die Dichtigkeit ϱ des Quecksilbers bei $17^0 = 13{,}55$, die Dichtigkeit des Wassers bei $17^0 = 0{,}99896$. Das Product $k^2\varrho$ ist danach bei 17^0 [2]).

für Quecksilber 1,602
für Wasser 1,086.

Danach ist (gemäfs der Bedeutung der Constante k^2) die Reibung, welche im Innern einer Quecksilbermasse erzeugt wird, bei gleichen Bewegungen ungefähr $1\frac{1}{2}$ mal so grofs, als im Innern einer Wassermasse.

Entsprechend fliefst bei gleichem absoluten Druck (h^{mm} Quecksilberhöhe) durch ein gegebenes Capillarrohr etwa ein $1\frac{1}{5}$ mal so grofses Volum Wasser, als Quecksilber.

Da die Beobachtung der Ausflufsmengen sehr zeitraubend ist, es aber anderseits wünschenswerth war, das erhaltene Resultat, nach welchem $\lambda = 0$, durch weitere Versuche zu bestätigen, so ging der Verfasser zu einer andern Methode über, welche die Verificirung des Gesetzes der Radien in sehr kurzer Zeit erlaubt. Wenn man nämlich das Quecksil-

1) Ueber deren Bedeutung s. Stokes, *Cambr. Trans. IX*, 2, *p.* 94, Meyer, Pogg. Ann. Bd. 113, S. 70. Stokes bezeichnet k^2 durch μ', $k^2\varrho$ durch μ, Meyer setzt $k^2\varrho = \eta$.

2) Die Gröfse $k^2\varrho = \mu$ ist in den gebräuchlichen Einheiten

$$\frac{\text{Milligramm} \times \text{Sekunde}}{\text{Quadratmillimeter}},$$

wenn die Intensität der Schwere $g = 9808$ gesetzt wird:

für Quecksilber $= 0{,}00016329$ } bei 17^0.
für Wasser $= 0{,}00011073$ }

Digitized by Google

ber anstatt durch ein Rohr durch 2 Röhren hinter einander fliefsen läfst und zwischen beiden Röhren ein Manometer einschaltet, so nimmt dieses, wenn die Niveaus in A und B constant erhalten werden, nach einiger Zeit selbst einen stationären Stand ein. Diefs ist nur möglich, wenn durch beide Röhren die gleiche Flüssigkeitsmenge fliefst. Die am Kathetometer abgelesene Quecksilberhöhe im Manometer vermehrt um die Capillardepression in demselben giebt den Druck am Ende des ersten und am Anfange des zweiten Rohres, also mit Beibehaltung der früheren Bezeichnung p_β und p'_α, wenn gestrichelte Buchstaben für das zweite Rohr dieselbe Bedeutung haben, wie ungestrichelte für das erste Rohr. p_α und p'_β sind gegeben durch die Quecksilberhöhen in A und B. Man mufs nun haben, wenn $\lambda = 0$ ist

$$\frac{p_\alpha - p_\beta}{L} \cdot R^4 = \frac{p'_\alpha - p'_\beta}{L'} \cdot R'^4.$$

Zur Bestätigung dieser Formel ward die Gröfse $p'_\alpha - p'_\beta$ aus den übrigen gemessenen Gröfsen berechnet und mit dem Resultat des Versuchs verglichen. Die folgende Tabelle enthält drei solche Versuche; bei der Angabe der Drucke ist die Capillardepression in dem 5^{mm} weiten Manometer (im Mittel aus 10 Versuchen $1^{mm},8$) gleich in Rechnung gezogen. Das Manometer war an einem kurzen, weiten, zwischen beiden Capillaren eingefügten Rohre angebracht.

L	R	$p\alpha - p_\beta$	L'	R'	$p'\alpha - p_\beta$ beob.	ber.	Diff.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
371	0,11804	181,80	871,5	0,22346	33,60	33,25	+ 0,35
265,25	0,13070	162,2	871,5	0,22346	61,3	62,36	— 1,0
122,75	0,11804	135,9	871,5	0,22346	75,2	75,12	+ 0,01

Die Differenzen zwischen Rechnung und Messung halten sich innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler, und sind überdies theils positiv, theils negativ; so dafs diese Versuche als eine Bestätigung des erhaltenen Resultates zu betrachten sind, nach welchem für Quecksilber und Glas $\lambda =$ Null ist.

Digitized by Google

Der Grund, weshalb die Resultate des Verfassers für Quecksilber von denen Poiseuille's verschieden sind, läfst sich nicht sicher angeben, da über die Versuche des letzteren keine näheren Angaben vorliegen. Indefs ist zu bemerken, dafs der Verfasser bei den Versuchen mit Quecksilber weit öfter Unregelmäfsigkeiten erhielt, als bei den Versuchen mit Wasser, welche Unregelmäfsigkeiten verschwanden, wenn der Apparat frisch gereinigt und gefüllt ward. Es scheint, als ob kleine Schmutztheile beim Wasser, welches dieselben näfst, von geringerem Einfluſs seyn müſsten, als beim Quecksilber.

Ob in den beschriebenen Versuchen das Quecksilber die Glaswand unmittelbar berührte, oder von derselben durch eine sehr dünne Schicht aus Luft oder einer fremden Flüssigkeit getrennt war, mufs dahingestellt bleiben. Zu der Annahme einer trennenden Luftschicht könnte die bekannte Thatsache führen, dafs über Quecksilber abgesperrte Gase sich bald mit Luft verunreinigen in einer Weise, welche durch die Absorption des Quecksilbers für Gase nicht erklärt werden kann; es mufs hierbei auch an die Resultate von Magnus[1]) hinsichtlich des Absperrens eines Gases durch einen Quecksilberfaden erinnert werden. Für die Annahme einer trennenden fremden Flüssigkeitsschicht sprechen die neuen Beobachtungen von Quincke[2]), nach welchen eine Quecksilberfläche nur mit den äufsersten Vorsichtsmaafsregeln rein erhalten werden kann.

Stokes[3]) spricht, gestützt auf ältere Versuche, die Ansicht aus, dafs eine Gleitung zwischen festen und flüssigen Körpern bei gröfseren Geschwindigkeiten einzutreten scheine. Die mittlere Ausflufsgeschwindigkeit bei den Versuchen mit den Röhren III und IV, an welchen das Poiseuille'sche Gesetz verificirt ward, betrug

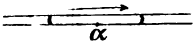
bei Rohr III bei $193^{mm},3$ Druckdifferenz $114^{mm},93$
» » IV » $185^{mm},8$ » $87^{mm},23$.

1) Pogg. Ann. Bd. 55, S. 8.
2) Pogg. Ann. Bd. 139.
3) *Cambr. Trans. VIII*, 299 ff.

Digitized by Google

Um das Gesetz für noch gröfsere Geschwindigkeiten zu prüfen, hätte man stärkere Drucke anwenden müssen, für welche der Versuchsapparat nicht eingerichtet war.

Es läfst sich leicht zeigen [1]), dafs λ nur dann einen endlichen Werth haben kann, wenn die äufsere Reibung der Flüssigkeit an der Röhrenwand unendlich klein ist gegen die innere Reibung der Flüssigkeit. Wenn dieses nicht der Fall und $\lambda = 0$ ist, wie in dem vom Verfasser untersuchten Falle, so können überhaupt Ausflufsversuche der beschriebenen Art nicht dazu dienen, die Gröfse der äufseren Reibung zu messen, und man mufs sich zu diesem Zwecke nach andern Versuchen umsehen. Betrachtet man nun einen begränzten Quecksilberfaden, welcher in einem Capillarrohr fliefst, so wird derselbe, da $\lambda = 0$, sich auch nicht annähernd wie ein fester Stempel bewegen, sondern ein der Röhrenwand anliegendes Theilchen α des Fadens wird liegen



bleiben, bis der hintere Theil des Fadens über dasselbe hingeflossen ist; dann aber wird es von dem hinteren Fadenende durch Capillarität mitgenommen werden. In diesem Falle wird also durch Capillarität die Reibung des Quecksilbers an dem Glase überwunden und es schienen Versuche über die Bewegung begränzter Quecksilberfäden in Capillarröhren weiteren Aufschlufs geben zu können über die Reibung des Quecksilbers am Glase. Es ist dem Verfasser indefs nicht gelungen, bei derartigen Versuchen constante Resultate zu erzielen, weshalb die Versuche aufgegeben wurden.

Berlin den 5. April 1870.

1) Vgl. Stokes, *Cambr. Trans. IX*, *part* 2, *p.* 17; Meyer, Pogg. Ann. Bd. 113, S. 69. Hagenbach, Pogg. Ann. Bd. 109, S. 394.

Digitized by Google

IV. *Fortgesetzte Untersuchungen über Flüssigkeitsketten; von Jakob Worm Müller aus Christiania.*

(Schlufs von S. 144.)

§. 5.

Spannung des Alkalis mit der Salzlösung. Spannung der Salzlösung mit der Säure.

Es ist hier zunächst zu untersuchen:

die Abhängigkeit 1) der Spannung zwischen Alkali und Salzlösung, 2) der Spannung zwischen Salzlösung und Säure von den Concentrationsveränderungen der Salzlösung, des Alkalis oder der Säure.

Im Anschlufs an die vorhergehenden Untersuchungen wollen wir zuerst den Einfluſs der Concentrationsveränderung der Salzlösung untersuchen.

In dieser Absicht schalten wir aus den stromlosen Anordnungen mit Alkali oder Säure als Endgliederpaar das eine Zwischenglied, nämlich die Säure oder das Alkali aus und führen statt dessen als das andere Zwischenglied eine verdünnte oder concentrirte Lösung des nicht ausgeschalteten Zwischengliedes (der Salzlösung) ein.

Meine Ueberlegung war folgende: wenn ich das eine Zwischenglied (Säure oder Alkali) ausschalte und kein neues einführe, so entsteht kein Strom; denn

$$\underset{\frac{1}{2}}{Na\,H\,O_2} \overset{\twoheadrightarrow}{|} \underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{4}} \overset{\twoheadleftarrow}{|} \underset{\frac{1}{2}}{Na\,HO_2} = \text{Null}$$

indem die Spannungen zwischen Alkali und Salzlösung als gleich grofs und entgegengerichtet einander aufheben.

Wenn ich nun die Salzlösung von veränderter Concentration als zweites Zwischenglied einschalte, cfr.

Digitized by Google

Salzlösung constant, Salzlösung verdünnt.

$$\underset{\frac{1}{2}}{Na\,HO_2} \;\Big|\; \underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{4}} \;\Big|\; \underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{8}} \;\Big|\; \underset{\frac{1}{2}}{Na\,HO_2}$$

so kann dieses, wie meine Thermoversuche mit concentrirten und verdünnten Lösungen eines und desselben Stoffes mir wahrscheinlich gemacht haben, so gut wie keine Spannung in der Mitte hervorbringen. Wie verhält es sich aber jetzt mit den Spannungen auf den Seiten? Wir haben eben gesehen, dafs die Spannung zwischen Alkali und Salzlösung + der Spannung zwischen Salzlösung und Säure mit der Concentrationsvermehrung der Salzlösung zu-, mit der Verminderung abnimmt. Es mufs daher, wenn auf der einen Seite die Concentration der Salzlösung verändert wird, eben dort bei Vermehrung der Concentration eine Verstärkung, bei Verminderung derselben eine Verringerung der Spannung eintreten; — schematisch:

entweder

a) Der Strom geht *zu* der verdünnten Salzlösung

$$\underset{\frac{1}{2}}{Na\,HO_2} \overset{\rightarrow}{\Big|} \underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{4}} \;\Big|\; \underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{8}} \overset{\leftarrow}{\Big|} \underset{\frac{1}{2}}{Na\,HO_2}$$

oder

b) Der Strom geht *von* der verdünnten Salzlösung

$$\underset{\frac{1}{2}}{H\,SO_4} \overset{\leftarrow}{\Big|} \underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{8}} \;\Big|\; \underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{4}} \overset{\rightarrow}{\Big|} \underset{\frac{1}{2}}{H\,SO_4}$$

ad *a*) Beim Alkali als Endgliederpaar entsteht ein Strom, welcher zu der verdünnten Salzlösung geht, cfr. folgende Messungen:

Digitized by Google

α) Salzlösung constant, Salzlösung verdünnt.

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.		
$NaHO_2$ $\frac{1}{2}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4}}$	$NaHO_2$ $\frac{1}{2}$	= Null	=	Null
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{8}}$	»	= 48	=	0,008 *D*
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{16}}$	»	= 99	=	0,0165
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{32}}$	»	= 150	=	0,025
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{64}}$	»	= 202	=	0,0337
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{128}}$	»	= 253	=	0,0422
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{256}}$	»	= 310	=	0,0517
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{512}}$	»	= 367	=	0,0612
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{1024}}$	»	= 400 = 395	= =	0,0667 0,0658

Digitized by Google

$\underset{\frac{1}{2}}{NaHO_2}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{2048}}$	$\underset{\frac{1}{2}}{NaHO_2}$ =	445 =	0,0742
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4096}}$	» =	500 =	0,0833
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{8192}}$	» =	500 =	0,0833
»	»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{32768}}$	» =	535 =	0,0892
»	»	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	» =	{ 535 = { 530 =	0,0892 0,088

β) Salzlösung concentrirt, Salzlösung constant.

$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$

$\underset{\frac{1}{16}}{NaHO_4}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{32}}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{32}}$	$\underset{\frac{1}{16}}{NaHO_2}$ =	Null	
»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{16}}$	»	» =	{ 40 = { 39 =	0,0067 *D* 0,0065
»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{8}}$	»	» =	67 =	0,0112
»	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4}}$	»	» =	85 =	0,0142

Digitized by Google

$Na\,HO_2$ $\frac{1}{16}$	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{\frac{1}{2}}$	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{\frac{1}{32}}$	$Na\,HO_2$ $\frac{1}{16}$ =	105 =	0,0175 *D.*
»	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{1}$	»	» =	125 =	0,0208
»	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{2}$	»	» =	150 =	0,025

ad *b*) **Bei der Säure als Endgliederpaar entsteht ein Strom, welcher zu der concentrirten Salzlösung geht, cfr:**

$\frac{E}{k} = \frac{1}{60\,000}$ Cgr.

α) Salzlösung verdünnt, Salzlösung constant.

$H\,SO_4$ $\frac{1}{2}$	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{\frac{1}{4}}$	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{\frac{1}{4}}$	$H\,SO_4$ $\frac{1}{2}$ =	Null	Null
»	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{\frac{1}{8}}$	»	» =	42 =	0,007 *D.*
				40 =	0,0067
»	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{\frac{1}{16}}$	»	» =	85 =	0,0142
»	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{\frac{1}{32}}$	»	» =	130 =	0,0217
»	$\overbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}^{\frac{1}{64}}$	»	» =	180 =	0,03

Digitized by Google

$H SO_4$ $\frac{1}{2}$	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{128}}$	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{4}}$	$H SO_4$ $\frac{1}{2}$	=	225	=	0,0375 *D*
»	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{256}}$	»	»	=	270	=	0,045
»	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{512}}$	»	»	=	330	=	0,055
»	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{1024}}$	»	»	=	370	=	0,0617
»	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{2048}}$	»	»	=	415	=	0,0692
»	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{4096}}$	»	»	=	460	=	0,0767
»	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{8192}}$	»	»	=	465	=	0,0775
»	$\underbrace{Na SO_4 + Na SO_4}_{\frac{1}{16384}}$	»	»	=	510	=	0,085
»	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	»	»	=	540 525	=	0,09 0,0875

Digitized by Google

β) Salzlösung constant, Salzlösung concentrirt.

$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.						
$H SO_4$ $\frac{1}{16}$	$Na SO_4 + Na SO_4$ $\frac{1}{32}$	$Na SO_4 + Na SO_4$ $\frac{1}{16}$	$H SO_4$ $\frac{1}{16}$	=	Null	=	Null
»	»	$Na SO_4 + Na SO_4$ $\frac{1}{16}$	»	=	39	=	0,0065 *D*
					38	=	0,0063
»	»	$Na SO_4 + Na SO_4$ $\frac{1}{8}$	»	=	66	=	0,011
»	»	$Na SO_4 + Na SO_4$ $\frac{1}{4}$	»	=	77	=	0,0128
»	»	$Na SO_4 + Na SO_4$ $\frac{1}{2}$	»	=	86	=	0,0143
»	»	$Na SO_4 + Na SO_4$ 1	»	=	97	=	0,0162
»	»	$Na SO_4 + Na SO_4$ 2	»	=	110	=	0,0183

Digitized by Google

Die Aehnlichkeit dieser Messungen der Spannung zwischen Alkali und Salzlösung und der Spannung zwischen Salzlösung und Säure mit den Messungen beider Spannungen zugleich — in den früher erörterten Versuchen mit Salzlösung als Endgliederpaar oder Mittelglied — bei denselben Concentrationsveränderungen der Salzlösung ist evident. Nur ist die Gränze des constanten Zuwachses verschieden gefunden; in den eben citirten Messungen ist die Gränze bei $\frac{1}{4096}$ Aequivalent der Salzlösung in 1000 Ccm. Wasser, in den Messungen mit Salzlösung (KNO_6) als Endgliederpaar dagegen bei $\frac{1}{512}$ Aequivalent in 1000 Ccm. Wasser. Dieser Unterschied ist höchst wahrscheinlich nur ein scheinbarer und rührt von Fehlerquellen her; die Gränze des constanten Zuwachses ist in den Messungen mit KNO_6 als Endgliederpaar bei einer viel zu hohen Concentration der Salzlösung gefunden. Hier kommen nämlich einige schädliche Einflüsse in Betracht:

a) bei den höchst verdünnten Lösungen macht die Vermischung mit den angränzenden Flüssigkeiten sich geltend; dieser schädliche Einfluſs läſst sich viel leichter in den Versuchen vermeiden, in welchen die verdünnte Lösung nur in einer Röhre, wie bei den eben citirten Messungen, sich befindet, als dort, wo die verdünnte Salzlösung in zwei Röhren sich befindet, wie bei der Salzlösung als Endgliederpaar. Dieses ist wohl auch der Grund, warum die *EK* bei $Na\,\underset{\frac{1}{2}}{HO_2}$, $\underset{\frac{1}{2}}{HSO_4}$ zwischen Wasser (= 0,1633 *D*) ein wenig geringer als die Summe von den *EK* bei $Na\,\underset{\frac{1}{4}}{SO_4}, HO$ zwischen $Na\,\underset{\frac{1}{2}}{HO_2}$ und $HO, Na\,\underset{\frac{1}{4}}{SO_4}$ zwischen $\underset{\frac{1}{2}}{HSO_4}$ (0,0892 + 0,09 = 0,1792 *D*) gefunden wurde, cfr.

Digitized by Google

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
HO frisch destillirt	$\underbrace{NaHO_2 + NaHO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{HSO_4 + HSO_4}_{\frac{1}{2}}$	HO frisch dest. =	980 = 920 =	0,1633 *D* 0,153
$NaHO_2$ $\frac{1}{2}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	$NaHO_2$ $\frac{1}{2}$ =	535 = 530 =	0,0892 0,088
HSO_4 $\frac{1}{2}$	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4}}$	HSO_4 $\frac{1}{2}$ =	540 = 520 =	0,09 0,0875

b) Die Reinheit des destillirten Wassers, welches zur Verdünnung der Lösungen angewandt wird, kommt auch in Betracht [1]). In den Messungen mit Salzlösung als Zwischenglied war das Wasser, welches zur Verdünnung angewandt wurde, frisch destillirt, in den Messungen mit KNO_6 als Endgliederpaar dagegen nicht.

Die Uebereinstimmung der Messungen beim Alkali als Endgliederpaar mit denjenigen bei der Säure als Endgliederpaar ist sehr bemerkenswerth. Die Zuwächse der *EK* sind in beiden Fällen fast gleich; es scheint, als ob die Zuwächse bei $NaHO_2$ ($\frac{1}{2}$) als Endgliederpaar bei der Concentrationsvermehrung der Salzlösung ein wenig gröfser als diejenigen bei HSO_4 ($\frac{1}{2}$) als Endgliederpaar sind. Die Unterschiede sind indessen so geringfügig, dafs jedenfalls die Gleichheit im Wesentlichen feststeht.

1) Cfr. meine »Untersuchungen« S. 117 — 118.

Digitized by Google

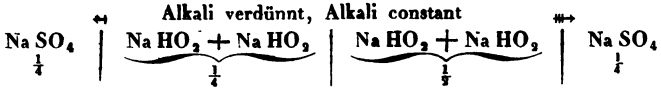
Aus diesen Messungen geht hervor:

Bei den Lösungen eines Alkalis, einer Säure und des aus diesem Alkali und dieser Säure bestehenden Salzes, deren Concentrationen den Aequivalenten proportional sind, ist die Spannung zwischen dem Alkali und der Salzlösung im Wesentlichen der Spannung zwischen der Salzlösung und der Säure gleich; die Spannungen nehmen in beiden Fällen bei jeder Verdünnung der Salzlösung auf die Hälfte um (fast) dieselbe constante Gröfse (ca. 0,0075 — 0,008 *D*) *bis zu demselben bestimmten Verdünnungsgrade* (in den Messungen $\frac{1}{4096}$ Aequivalent in 1000 Ccm. Wasser) *der Salzlösung ab. In beiden Fällen nehmen die Spannungen bei verdoppelter Concentration der Salzlösung etwa* $\frac{2}{3}$ *und bei der* 4 — 8 — 16 *fachen Concentration etwa* $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ *jener constanten Gröfse zu. Bei noch gröfserer Concentration der Salzlösung wird die Steigerung fast asymptotisch.*

Die Gleichheit der Spannung zwischen dem Alkali und der Salzlösung mit derjenigen zwischen Salzlösung und Säure dürfte ein grofses Interesse darbieten. Da aber kleine Unterschiede der Zuwächse in den Messungen das Resultat nicht ganz sicher feststellen, so wollen wir, ehe wir darauf eingehen, den Einfluſs der Concentrationsveränderung des Alkalis und der Säure auf dieselben Spannungen untersuchen und die Resultate dieser Untersuchungen mit den eben erörterten vergleichen.

Die Versuchsweise, welche für das Studium der Spannungsverhältnisse zwischen Alkali und Salzlösung (resp. Salzlösung und Säure) bei der Concentrationsveränderung des Alkalis (resp. der Säure) angewandt wurde, ist mit der vorigen übereinstimmend. Wir nehmen hier als Ausgangspunkt die stromlose Anordnung mit Salzlösung als Endgliederpaar, schalten das nicht zu untersuchende Zwischenglied aus und führen statt dessen eine verdünnte oder concentrirte Lösung des anderen Zwischengliedes ein, schematisch:

Digitized by Google



α) **Beim Alkali als Zwischenglied geht der Strom von dem verdünnten zu dem concentrirten Alkali, cfr.**

α) **Alkali verdünnt, Alkali constant.**

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{8000}$ Cgr.	
$\underset{\frac{1}{4}}{Na\,SO_4}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underset{\frac{1}{4}}{Na\,SO_4}$ =	fast Null =	fast Null
»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{4}}$	»	» =	18,5 =	0,00308 *D.*
»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}}$	»	» =	53 =	0,0088
»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{16}}$	»	» =	86 =	0,01433
»	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	»	» =	550 =	0,0917

Digitized by Google

β) **Alkali constant, Alkali concentrirt.**

$Na\,SO_4$	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$	$Na\,SO_4$	$\frac{E}{k} = \frac{1}{8000}$ Cgr.	
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$ =	10 =	0,00167 *D.* also eine ziemlich grofse Ungleichartigkeit
»	»	$\frac{1}{1}$	» =	27 =	0,0045
»	»	$\frac{2}{2}$	» =	39 =	0,0065
				37 =	0,00617
»	»	concentrirt	» =	47 =	0,00783
				44 =	0,00733
				41 =	0,00683

Digitized by Google

Wenn wir die Ungleichartigkeit der Vorrichtungen berücksichtigen wollen, so ist die EK bei $Na\,HO_2$ (1) $= 17$ Cgr., bei $Na\,HO_2$ (2) $= 29 - 27$ Cgr. und bei $Na\,HO_2$ (concentrirt) $= 37 - 31$ Cgr. [1])

1) Zum Vergleiche dienen folgende Messungen mit Salzlösung im Aequivalentverhältnisse als Endgliederpaar:

α) Alkali verdünnt, Alkali constant.

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{2}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$ =	Nicht notirt	
»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{4}}$	»	» =	27 =	0,0045 *D.*
»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}}$	»	» =	66 =	0,011
»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{16}}$	»	» =	115 =	0,0191

β) Alkali constant, Alkali concentrirt.

$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{2}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$ =	Nicht notirt	
»	»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{1}$	» =	20 =	0,0033
»	»	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{2}$	» =	34 =	0,00567

Digitized by Google

b) **Bei der Säure als Zwischenglied geht der Strom von der concentrirten zu der verdünnten.**

α) Säure constant, Säure verdünnt.

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{8000}$ Cgr.		
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{4}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{2}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{4}$ =	2,5 =	0,00047 *D.* Diese *EK* der Ungleichartigkeit hatte die Richtung von rechts nach links
»	»	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{4}}$	» =	15 =	0,0025
»	»	$\underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{8}}$	» =	49 =	0,00817
»	»	$\underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{16}}$	» =	85 =	0,01417
»	»	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	» =	560 =	0,0933

Wenn wir die in entgegengesetzter Richtung gehende *EK* der Vorrichtungen berücksichtigen wollen, so ist die *EK* bei $H\,SO_4$ $\frac{1}{4}$ = 17,5 Cgr., bei $H\,SO_4$ $\frac{1}{8}$ 51,5 Cgr. usw.

Digitized by Google

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{5000}$ Cgr.	
$\underset{\frac{1}{4}}{NaCl}$	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{2}}$	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{2}}$	$\underset{\frac{1}{4}}{NaCl}$ =	Null [1])	
„	„	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{4}}$	„ =	25 =	0,00417 *D.*
				24 =	0,004
„	„	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{8}}$	„ =	55 =	0,00925
„	„	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{16}}$	„ =	90 =	0,015
				88 =	0,0147
				85 =	0,0142
„	„	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{32}}$	„ =	142 =	0,0237
„	„	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{64}}$	„ =	190 =	0,0317
				188 =	0,0313
„	„	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{128}}$	„ =	260 =	0,0433
„	„	$\overbrace{ClH + ClH}^{\frac{1}{256}}$	„ =	330 =	0,055

1) Die angewandte Salzsäure enthielt Spuren von schwefliger Säure und Chloreisen.

Digitized by Google

$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{Cl\,H + Cl\,H}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{Cl\,H + Cl\,H}_{\frac{1}{512}}$	$\frac{Na\,Cl}{\frac{1}{4}}$ =	405 =	0,0675
„	„	$\underbrace{Cl\,H + Cl\,H}_{\frac{1}{1024}}$	„	475 =	0,0792
„	„	$\underbrace{Cl\,H + Cl\,H}_{\frac{1}{2048}}$	„	478 =	0,0797
				475 =	0,0792
„	„	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	„	730 =	0,1217
				725 =	0,1208

$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$

Cgr.

β) Säure concentrirt, Säure constant.

$\frac{Na\,SO_4}{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{2}}$	$\frac{Na\,SO_4}{\frac{1}{4}}$ =	4 =	0,00067 *D.* Ungleichartigkeit
„	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{1}$	„	„ =	20 =	0,0033
				19 =	0,00317
„	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{2}$	„	„ =	32 =	0,00533
				31 =	0,00517
„	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{4}$	„	„ =	41 =	0,00685
„	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\text{concentrirt}}$	„	„ =	75 =	0,0125
				70 =	0,0117
				59 =	0,00983

Digitized by Google

Wenn wir die *EK* der Ungleichartigkeit berücksichtigen wollen, so ist die *EK* bei $H\,SO_4 = \frac{1}{1}$ 15—16 Cgr. usw. [1])

1) Zum Vergleich dienen folgende Messungen mit Salzlösung im Aequivalentverhältnisse als Endgliederpaar:

α) Säure constant, Säure verdünnt.

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{8000}$ Cgr.	
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{2}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$ =	nicht notirt	
„	„	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{4}}$	„ =	23 =	0,00383 *D.*
„	„	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{8}}$	„ =	53 =	0,00883
„	„	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{16}}$	„ =	83 =	0,01383

β) Säure concentrirt, Säure constant.

$Na\,SO_4$ $\frac{1}{2}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{2}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{64}$ =	nicht notirt	
„	$\underbrace{H\,SO_4 + HS\,O_4}_{1}$	„	„ =	nicht notirt	
„	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{2}$	„	„ =	34	0,00567

Digitized by Google

Die Zuwächse der *EK* bei den Concentrationsveränderungen des Alkalis verhalten sich also fast ganz gleich den Zuwächsen der *EK* bei den Concentrationsveränderungen der Säure, mit anderen Worten:

Bei Lösungen eines Alkalis, einer Säure und des aus denselben gebildeten Salzes, deren Concentration den Aequivalenten proportional sind, ist der Einfluſs der Concentrationsveränderung des Alkalis auf die Spannung zwischen Alkali und Salzlösung fast gleich dem Einfluſs der Concentrationsveränderung der Säure auf die Spannung zwischen Salzlösung und Säure.

Diese Zuwächse der *EK* bei bestimmten Concentrationsveränderungen des Alkalis (resp. der Säure) sind *ganz verschieden* von den früher erörterten bei denselben Concentrationsveränderungen der Salzlösung.

Die Werthe der Spannungszunahme bei jeder Concentrationsvermehrung des Alkalis (oder der Säure) um das Doppelte betragen ungefähr die Hälfte von den respectiven Zuwächsen bei den entsprechenden Concentrationsverstärkungen der Salzlösung; ebenso sind die Werthe der Spannungsabnahme bei der zwei- und vierfachen Verdünnung des Alkalis (respective der Säure) nur $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{5}$ so grofs als die constante Gröfse bei der Verdünnung der Salzlösung; bei der 8- und 16fachen Verdünnung des Alkalis (respective der Säure) stimmt die Spannungsabnahme mit jener constanten Gröfse fast überein; unter diesem Grade ist bei jeder Verdünnung des Alkalis (resp. der Säure) um die Hälfte bis zu einem bestimmten Verdünnungsgrade (in den Messungen mit HCl und NaCl bis zu $\frac{1}{2048}$ Aequivalent NaCl in 1000 Ccm. Wasser) die Spannungsabnahme muthmafslich annähernd constant. Diese annähernd constante Gröfse (in den Messungen mit ClH circa 70 Cgr.) übertrifft etwas jene Constante, welche bei der Verdünnung der Salzlösung gefunden wurde, während, wie wir eben sahen, die Spannungsabnahme bei den ersten Verdünnungen des Alkalis (resp. der Säure) geringer war. Bei einer gewissen

Digitized by Google

Verdünnung sind deshalb, mögen das Alkali, die Säure oder die Salzlösung verdünnt werden, die Spannungen im Wesentlichen gleich [1]).

1) Bei sämmtlichen Versuchsreihen ist die gemessene EK bei unendlicher Verdünnung (d. h. bei Wasser) des Zwischengliedes zu der einen Seite hin, mag das Zwischenglied Alkali, Säure oder Salzlösung seyn, übereinstimmend, cfr.:

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$\underset{\frac{1}{2}}{HSO_4}$	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt.}}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4}}$	$\underset{\frac{1}{2}}{HSO_4}$ =	540 = 525 =	0,09 *D.* 0,0875
$\underset{\frac{1}{2}}{NaHO_2}$	$\underbrace{NaSO_4 + NaSO_4}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	$\underset{\frac{1}{2}}{NaHO_2}$ =	535 = 530 =	0,0892 0,088
$\underset{\frac{1}{4}}{NaSO_4}$	$\underbrace{HSO_4 + HSO_4}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	$\underset{\frac{1}{4}}{NaSO_4}$ =	560 =	0,0933
$\underset{\frac{1}{4}}{NaSO_4}$	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	$\underbrace{NaHO_2 + NaHO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underset{\frac{1}{4}}{NaSO_4}$ =	550 =	0,0917

Digitized by Google

§. 6.

Verwerthung der gewonnenen Ergebnisse für die chemischen Anschauungen.

Diese Spannungsverhältnisse zwischen einer Salzlösung und ihren beiden Constituenten sind von fundamentaler Bedeutung für das Studium der Structur der chemischen Verbindung; sie geben den atomistischen Anschauungen der chemischen Affinität eine feste Stütze.

Wie bekannt beruht die atomistische Theorie wesentlich auf der Anschauung, dafs in den Verbindungen die constituirenden einfachen Substanzen *als solche* enthalten sind. Als Beweise für dieses Postulat der atomistischen Theorie, für die Präexistenz der Bestandtheile in der chemischen Verbindung, gelten mehr oder weniger die Regelmäfsigkeiten in Betreff der Zusammensetzung der chemischen Verbindung nach festen Verhältnissen, die sogenannten isomeren Verbindungen, die Dissociationserscheinungen, ferner gewisse Eigenschaften, welche den Verbindungen, die einen Bestandtheil gemeinschaftlich haben, zukommen, während sie ähnlich zusammengesetzten Stoffen, welche diesen Bestandtheil nicht enthalten, fehlen; so giebt es gewisse Merkmale (physikalische, physiologische), welche die Salze als Kali-, Natron-, Kupfer-, Bleisalze usw. kennzeichnen und anderseits wiederum Merkmale, welche dieselben Salze als schwefelsaure, arsensaure usw. charakterisiren. Diese Beweise sind indessen nicht allseitig und absolut entscheidend; im besten Falle ist nur die Existenz eines der näheren Bestandtheile und in keinem Falle die Existenz sämmtlicher näheren Bestandtheile in der unversehrten Verbindung mit voller Schärfe dargethan.

Um allseitige und endgültige Beweise für die Präexistenz zu liefern, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

1) die chemische Verbindung mufs unversehrt bleiben; man darf sie nicht, wie es meist die Analyse erfordert, lösen, weil man nicht sicher ist, ob man nicht damit ihre Natur verändert,

2) nicht blofs ein einziger, sondern sämmtliche nähere Bestandtheile müssen in der chemischen Verbindung nachgewiesen werden,

Digitized by Google

3) darf man sich nur auf wesentliche und sichere Merkmale stützen.

Solche Merkmale sind Desiderate der Chemie. Anscheinend sind die Eigenschaften der chemischen Verbindung gewöhnlich so total verschieden von denjenigen der Bestandtheile, dafs man daran verzweifeln könnte, bestimmte Merkmale der Bestandtheile in der unversehrten chemischen Verbindung aufzufinden. Dies ist auch in der That in der Theorie nicht selten der Fall gewesen, ja viele Chemiker sind sogar soweit gegangen, diese anscheinend total verschiedenen Eigenschaften der chemischen Verbindung als einen wesentlichen Einwand gegen die Präexistenz und somit auch gegen die Richtigkeit der atomistischen Anschauung anzuführen. Solche Reflexionen über die Eigenschaftsveränderungen haben indessen keinen Werth. Die Erscheinungen der Bestandtheile unter beliebigen äufseren Umständen und die Erscheinungen, welche die unversehrte Verbindung unter denselben äufseren Umständen zeigt, sind in ihrem genetischen Zusammenhang so dunkel und so wenig untersucht, dafs man sie nicht ohne weiteres als Eigenschaften betrachten und mit einander vergleichen kann. Unser Bestreben mufs darauf hinausgehen, solche Erscheinungen der Bestandtheile und der chemischen Verbindung zu ermitteln, welche als wesentliche und vergleichbare Functionen derselben zu betrachten sind, und Mittel ausfindig zu machen, mit Hülfe deren diese Erscheinungen auf Basis exacter Messungen untersucht, festgestellt und verglichen werden können.

Durch meine Untersuchungen sind wir dem Ziele näher gerückt; die Flüssigkeitsketten, methodisch untersucht, sind Mittel, mit Hülfe deren sämmtliche nähere Bestandtheile in der unversehrten Verbindung durch unfehlbare Merkmale charakterisirt werden. Solche Merkmale sind die Spannungen der einfachen Stoffe mit den chemischen Verbindungen, in denen dieselben enthalten sind, weil diese wesentliche Erscheinungen, welche den exacten Messungen zugänglich, nur denkbar sind zwischen ungleichartigen Stoffen, so dafs der mit dem einfachen Stoff identische Bestandtheil in der

Digitized by Google

chemischen Verbindung sich nicht geltend macht. Diese Erscheinungen haben wir bereits beobachtet und erörtert; wir werden sie hier als Merkmale einer vergleichenden Analyse unterwerfen und legen den folgenden Betrachtungen unsere Messungen der Spannungen zwischen $NaOSO_3$ [1]) und seinen Constituenten NaO und SO_3 zu Grunde.

Wenn in $NaOSO_3$ die Constituenten NaO und SO_3 wirklich als solche existiren, so ist, da Natron mit sich selbst keine Spannung setzt, die Spannung zwischen NaO und $NaOSO_3$ ein Effect von der Wechselwirkung des freien Natrons mit der in $NaOSO_3$ enthaltenen Schwefelsäure und die Spannung zwischen $NaOSO_3$ und SO_3 ein Effect von der Wechselwirkung des in $NaOSO_3$ enthaltenen Natron mit der freien Schwefelsäure, mit anderen Worten, die beiden Spannungen sind dann Effecte von Wechselwirkungen zwischen denselben Stoffen, nämlich zwischen NaO und SO_3. Wenn aber dieses der Fall ist, so müssen diese Spannungen die gröfste Uebereinstimmung mit einander und so grofse Aehnlichkeit mit der Spannung zwischen den freien Constituenten zeigen, dafs ein Vergleich derselben auf Basis exacter Messungen bestimmte und sichere Kriterien für die Präexistenz der Bestandtheile in der chemischen Verbindung abgeben wird. Eine *solche* Aehnlichkeit und Uebereinstimmung ist nun das Ergebnifs unserer Messungen.

Die Spannungsrichtungen sind ganz übereinstimmend; die Spannung sucht in sämmtlichen Fällen in der geschlossenen Kette einen Strom zur Säure (der freien oder der in der Salzlösung enthaltenen) hervorzubringen, schematisch:

$$Na\,O \overset{\rightarrow}{|} SO_3; \qquad SO_3\,Na\,O \overset{\rightarrow}{|} SO_3; \qquad Na\,O \overset{\rightarrow}{|} SO_3\,Na\,O;$$

die Spannung zwischen den freien Constituenten ist gleich der Summe der Spannungen derselben mit der chemischen Verbindung:

1) Ich schreibe hier »$NaOSO_3$«, »NaO«, »SO_3« (und nicht $NaSO_4$, $NaHO_2$, HSO_4), weil diese Schreibweise die Uebersicht der folgenden Betrachtungen erleichtert.

Digitized by Google

$$\underset{\frac{1}{8}}{Na\,O} \overset{\rightarrow}{\vert} \underset{\frac{1}{8}}{SO_3} = \underset{\frac{1}{16}}{SO_3\,Na\,O} \overset{\rightarrow}{\vert} \underset{\frac{1}{8}}{SO_3} + \underset{\frac{1}{8}}{Na\,O} \overset{\rightarrow}{\vert} \underset{\frac{1}{16}}{SO_3\,Na\,O};$$

die Spannungen zwischen der chemischen Verbindung und ihren Constituenten sind ungefähr gleich grofs:

$$\underset{\frac{1}{16}}{SO_3\,Na\,O} \overset{\rightarrow}{\vert} \underset{\frac{1}{8}}{SO_3} = \underset{\frac{1}{8}}{Na\,O} \overset{\rightarrow}{\vert} \underset{\frac{1}{16}}{SO_3\,Na\,O};$$

die Spannung zwischen dem einen Constituenten (dem Alkali) und der chemischen Verbindung (der Salzlösung) und die Spannung zwischen der chemischen Verbindung (der Salzlösung) und dem anderen Constituenten (der Säure) werden bei der entsprechenden Concentrationsveränderung (des freien Constituenten oder der Salzlösung) jedenfalls im Wesentlichen gleich beeinflufst.

Diese Erscheinungen weisen mit Bestimmtheit darauf hin, dafs das freie Natron mit der in dem schwefelsauren Natron enthaltenen Schwefelsäure in Wechselwirkung kommt, die dem in demselben schwefelsauren Salze enthaltenen Natron entspricht, welches seinerseits mit der freien Schwefelsäure ganz ebenso wirkt. *Die Constituenten stecken also mit ihren Eigenschaften in der chemischen Verbindung und treten selbstständig in Wechselwirkung mit äufseren Agentien*; sie sind also in der chemischen Verbindung gesondert, selbstständig den Raum erfüllend, neben einander befindlich; es sind gewissermaafsen Spalträume in der chemischen Verbindung vorhanden; die chemische Verbindung ist also kein homogener Stoff, sondern gegliedert, mit einem Worte eine Aneinanderlagerung von Atomen.

Die Vergleichung dieser Spannungen giebt uns auch darüber Aufschlufs, welcher Theil der den freien Constituenten immanenten Kräfte zur Herstellung der chemischen Verbindung verwendet wird. Die Spannung zwischen einem der Constituenten (Alkali, Säure) und der chemischen Verbindung (der Salzlösung) ist viel geringer als die Spannung zwischen den freien Constituenten von der gleichen Concentration. Z. B. ist die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{4}}{Na\,O}$ und $\underset{\frac{1}{4}}{Na\,O\,SO_3}$ (die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{4}}{Na\,O\,SO_3}$ und $\underset{\frac{1}{4}}{SO_3}$)

Digitized by Google

viel geringer als die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{2}}{NaO}$ und $\underset{\frac{1}{4}}{SO_3}$ (oder die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{4}}{NaO}$ und $\underset{\frac{1}{2}}{SO_3}$)[1]); die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{2}}{NaO}$ und $\underset{\frac{1}{4}}{NaOSO_3}$ oder die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{4}}{NaOSO_3}$ und $\underset{\frac{1}{2}}{SO_3}$ scheint nach später zu erörternden Messungen nicht viel gröfser zu seyn als die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{2}}{NaO}$ und $\underset{\frac{1}{4}}{SO_3}$ oder die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{2}}{NaO}$ und $\underset{\frac{1}{4}}{SO_3}$; hierüber werden wir inzwischen erst bei den Messungen der Spannungen zwischen Alkalien und Säuren bestimmte und detaillirte Aufschlüsse geben. Soviel ist aber hier jedenfalls ersichtlich, dafs das planmäfsig variirte Studium der Spannungen, mit anderen Worten, dafs das vergleichende Studium der Effecte von Wechselwirkungen *a*) zwischen den freien Constituenten *b*) zwischen der chemischen Verbindung und jedem der Constituenten uns werthvolle Aufschlüsse über den Antheil der Kräfte geben werden, welcher zu der chemischen Verbindung verwendet wird, und den Kraftantheil, welcher für die Wechselwirkungen mit äufseren Agentien übrig bleibt.

Hier werden wir uns damit begnügen, Folgendes einigermaafsen festgestellt zu haben:

1) Die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{2}}{NaO}$ und $\underset{\frac{1}{4}}{NaOSO_3}$ (oder die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{4}}{NaOSO_3}$ und $\underset{\frac{1}{2}}{SO_3}$) ist, wie wir gesehen haben, viel geringer als die Spannung zwischen $\underset{\frac{1}{8}}{NaO}$ und $\underset{\frac{1}{8}}{SO_3}$, cfr.

$\underset{\frac{1}{4}}{NaSO_4}$	$\underbrace{HSO_4 + HSO_4}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	$\underset{\frac{1}{4}}{NaSO_4}$	= 0,0933 *D*.
»	$\underbrace{HO + HO}_{\text{frisch destillirt}}$	$\underbrace{NaHO_2 + NaHO_2}_{\frac{1}{2}}$	»	= 0,0917
HO frisch destillirt	$\underbrace{NaHO_2 + NaHO_2}_{\frac{1}{8}}$	$\underbrace{HSO_4 + HSO_4}_{\frac{1}{8}}$	HO frisch dest.	= 0,1233

Digitized by Google

1) ein sehr grofser Bruchtheil von den den freien Constituenten (NaO, SO_3) immanenten Kräften wird zu der chemischen Verbindung ($NaOSO_3$) verwendet,

2) *zur Bildung der chemischen Verbindung »$NaOSO_3$« werden von beiden Constituenten (NaO und SO_3) ganz dieselben Bruchtheile der denselben im freien Zustande immanenten Kräfte verbraucht,* so dafs ganz dieselben Bruchtheile für die elektrische Wirkung übrig bleiben; *weder der eine noch der andere Constituent prädominirt in der chemischen Verbindung »$NaOSO_3$«.*

Anmerkung. Um die Gesetze in ihren Details und zugleich mehr allgemeingültig festzustellen, schien es mir nicht überflüssig, dieselben Versuche mit anderen Salzen und ihren Constituenten zu wiederholen. Bezügliche Messungen von den Spannungen des KHO_2 mit KNO_6 und HNO_6 mit KNO_6 haben mir im Wesentlichen dieselben Ergebnisse gegeben, so dafs die gewöhnlichen Salze (aller Wahrscheinlichkeit nach) hierin übereinstimmen.

Dagegen scheinen die Haloïdsalze sich ein wenig anders zu verhalten; die Spannung zwischen Alkali und Salzlösung scheint hier viel kleiner zu seyn, als die Spannung zwischen Salzlösung und Säure. Leider war die angewandte Salzsäure nicht ganz chemisch rein (enthielt deutliche Spuren von schwefliger Säure und Chloreisen), so dafs die gefundenen Zahlen keine absolute Gültigkeit beanspruchen. Ich werde mich darauf beschränken nur einige dieser Messungen anzuführen.

(Fortsetzung dieser Anmerkung S. 407.)

Digitized by Google

1) Der Einfluſs der Concentrationsveränderung der Salzlösung wird verglichen:

a) Alkali bildet das Endgliederpaar.

Salzlösung constant, Salzlösung verdünnt (Wasser).

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$Na\,HO_2$ $\frac{1}{32}$	$\overbrace{Na\,Cl + Na\,Cl}^{\frac{1}{64}}$	$\overbrace{HO + HO}$	$Na\,HO_2$ $\frac{1}{32}$ =	100 =	0,0167 *D.*

Salzlösung concentrirt, Salzlösung constant.

„	$\overbrace{Na\,Cl + Na\,Cl}^{\text{gesättigt}}$	$\overbrace{Na\,Cl + Na\,Cl}^{\frac{1}{64}}$	„ =	70 =	0,0117

b) Säure bildet das Endgliederpaar.

Salzlösung verdünnt (Wasser), Salzlösung constant.

$H\,Cl$ $\frac{1}{32}$	$\overbrace{HO + HO}$	$\overbrace{Na\,Cl + Na\,Cl}^{\frac{1}{64}}$	$H\,Cl$ $\frac{1}{32}$ =	440 =	0,0733

Salzlösung constant, Salzlösung concentrirt.

„	$\overbrace{Na\,Cl + Na\,Cl}^{\frac{1}{64}}$	$\overbrace{Na\,Cl + Na\,Cl}^{\text{gesättigte Lösung}}$	„ =	275 =	0,0458
				270 =	0,045

Digitized by Google

2) Der Einflufs der Concentrationsveränderung des Alkalis und der Säure wird verglichen.

a) **Zwischenglieder Alkali.**

Alkali verdünnt (Wasser), Alkali constant.

$\underset{\frac{1}{4}}{NaCl}$	$\overbrace{HO + HO}$	$\underbrace{NaHO_2 + NaHO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underset{\frac{1}{4}}{NaCl}$	=	230	=	0,0383 *D.*

Alkali constant, Alkali concentrirt.

„	$\underbrace{NaHO_2 + NaHO_2}_{\frac{1}{2}}$	$\underbrace{NaHO_2 + NaHO_2}_{\frac{1}{4}}$	„	=	20	=	0,00333

b) **Zwischenglieder Säure.**

Säure constant, Säure verdünnt (Wasser).

„	$\underbrace{ClH + ClH}_{\frac{1}{2}}$	$\overbrace{HO + HO}$	„	=	730 725	= =	0,1217 0,1208
„	$\underbrace{ClH + ClH}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{ClH + ClH}_{\frac{1}{2}}$	„	=	37 36	= =	0,00617 0,006

Digitized by Google

Aus diesen Messungen scheint hervorzugehen, dafs die Spannung zwischen $Na\,HO_2$ und $Na\,Cl$ viel geringer als die Spannung zwischen $Na\,Cl$ und $H\,Cl$ ist. Die Spannung zwischen $Na\,HO_2$ und $H\,Cl$ kann also hiernach nicht, wie die Spannung zwischen $Na\,HO_2$ und $H\,SO_4$, womit sie übrigens sonst übereinstimmt, als eine Summe von zwei gleich grofsen, sondern als eine Summe von zwei ungleich grofsen Spannungen betrachtet werden.

Dieser Spannungsunterschied, welcher muthmaafslich nicht hauptsächlich durch die Verunreinigung der Salzsäure bedingt ist, giebt einen Anhaltepunkt zur Beurtheilung der Annahme, dafs die Chlormetalle in der wäfsrigen Lösung als chlorwasserstoffsaure Metalloxyde zu betrachten seyen. Zu Gunsten dieser Annahme spricht keine bestimmte Thatsache; gegen dieselbe spricht, dafs bei Lösung von beliebigen Quantitäten Chlornatrium in Wasser keine Wärmesteigerung stattfindet, was man erwarten müfste, wenn $Na\,Cl$ sich in der wäfsrigen Lösung zum chlorwassersauren Natron umsetzte. Gegen dieselbe Annahme spricht auch das Ergebnifs meiner Messungen. Wenn in der wässerigen Lösung die Verbindung $Cl\,H\,Na\,O$ da wäre, so müfste nach den früheren Messungen der Spannungen zwischen $Na\,SO_4$ und seinen Constituenten die Spannung zwischen $Na\,O$ und der Chlornatriumlösung der Spannung zwischen $Cl\,H$ und derselben Chlornatriumlösung (unter gleichen Bedingungen) im Wesentlichen gleich seyn. Dieses scheint nicht stattzufinden. Wenn aber dieses nicht der Fall ist, so können $Cl\,H$ und $Na\,O$ nicht als solche in dem im Wasser gelösten Kochsalz enthalten seyn. Dieser Unterschied läfst sich aber gut verstehen — obwohl zur Zeit nicht erklären —, wenn auch in der wässerigen Lösung $Cl\,Na$ und nicht $Cl\,H\,Na\,O$ existirt, indem dann die Constituenten Cl und Na nicht länger mit den Salzbildnern $Cl\,H$ und $Na\,O$ identisch sind und daher nicht gleiche Spannungen zu setzen brauchen.

(Schlufs dieser Anmerkung auf S. 408.)

Digitized by Google

Die Spannungen der Haloïdsalze verdienen eine gründliche Experimentaluntersuchung. Leider habe ich bisher nicht Zeit gehabt, diese Messungen mit ganz chemisch reinen Substanzen zu wiederholen. Dieses ist nöthig, weil eine kleine Verunreinigung die Resultate ziemlich trüben kann.

§. 7.

Schlufsbemerkungen über die Spannungen des Alkali und der Säure mit der Salzlösung.

Wir haben im Vorhergehenden den Einfluſs des einen Spannungsstoffes (Alkali, Säure oder Salzlösung) auf die Spannung zwischen Alkali (resp. Säure) und Salzlösung genauer studirt.

Es bleibt übrig, den Einfluſs der gleichmäſsigen Concentrationsveränderung beider Spannungsstoffe auf dieselben Spannungen festzustellen und mit jenen Messungen zu vergleichen. Wie aus folgender Uebersichtstabelle vergleichender Messungen sich ergiebt, ist der Einfluſs der gleichmäſsigen Concentration beider Spannungsstoffe (um eine gewisse, nach früheren Gesetzen leicht zu schätzende Zahl) gröſser, cfr.

Digitized by Google

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{8000}$ Cgr.	
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{4}$	$HO + HO$	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$ $\frac{1}{2}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{4}$ =	510 = 505 =	0,085 *D.* 0,0842
„	$H\,SO_4 + H\,SO_4$ $\frac{1}{2}$	$HO + HO$	„ =	500 =	0,0833

a) Der eine Spannungsstoff verdünnt.

Alkali verdünnt.

„	$HO + HO$	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$ $\frac{1}{3/2}$	„ =	310 =	0,0517

Säure verdünnt.

„	$H\,SO_4 + H\,SO_4$ $\frac{1}{3/2}$	$HO + HO$	„ =	275 =	0,0458

Salzlösung verdünnt.

$Na\,SO_4$ $\frac{1}{64}$	$HO + HO$	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$ $\frac{1}{2}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{64}$	255 = 250 =	0,0425 0,0417
„	$H\,SO_4 + H\,SO_4$ $\frac{1}{2}$	$HO + HO$	„ =	260 = 255 =	0,0433 0,0425

Digitized by Google

b) **Beide Spannungsstoffe verdünnt.**

Alkali und Salzlösung verdünnt.

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{600}$ Cgr.	
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{64}$	$HO + HO$	$Na\,HO_2 + Na\,HO_2$ $\frac{1}{32}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{64}$ =	205 = 200 =	0,0342 *D.* 0,0333

Salzlösung und Säure verdünnt.

»	$H\,SO_4 + H\,SO_4$ $\frac{1}{32}$	$HO + HO$	» =	235 = 233 =	0,0392 0,0388

Wir können also folgendes allgemeine Gesetz feststellen:

Die Spannung zwischen einem Alkali (resp. Säure) und einer Salzlösung wächst mit der Concentration jedes der einzelnen Spannungsstoffe und noch schneller mit der Concentration beider.

Digitized by Google

Nachdem wir die Spannungen eines Alkalis und einer Säure mit der aus denselben gebildeten Salzlösung speciell untersucht haben, ist es jetzt unsere *wesentliche* Aufgabe, darüber Auskunft zu bekommen, wie diese Spannungen durch die Substitution des Alkalis, der Säure oder der Salzlösung mit einem anderen Alkali, Säure oder Salzlösung modificirt werden. Um hier zum Ziele zu gelangen, müssen in *einer und derselben* Messung die eben untersuchten Spannungen mit denjenigen eines anderen Alkali, Säure oder Salzlösung verglichen werden; es ist nämlich höchst wahrscheinlich, dafs in *isolirten* Messungen der einzelnen Spannungen die Zahlen sehr häufig so nahe zusammenfallen werden, dafs bestimmte Schlufsfolgerungen nicht mit voller Schärfe zu ziehen sind.

Dieses Studium kann auf verschiedene Weisen geschehen. Wir wollen uns hier damit begnügen, einige Messungen anzuführen, in welchen die Spannungen eines Alkalis und einer Säure mit der aus denselben gebildeten Salzlösung und die Spannung desselben Alkalis und derselben Säure mit der aus einem anderen Alkali oder einer anderen Säure gebildeten Salzlösung verglichen werden.

a) Wenn in den stromlosen Anordnungen mit $NaSO_4$ (Salzlösung) als Endgliederpaar KSO_4 in demselben Aequivalentverhältnisse — eine aus derselben Säure, aber aus einem stärkeren Alkali gebildete und in demselben Aequivalentverhältnisse stehende Salzlösung — *als Mittelglied eingeschaltet wird, so entsteht ein Strom, welcher in der Richtung vom Alkali zur Säure geht*, cfr.

Digitized by Google

					$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{6}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{4}}$	$\underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{6}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{4}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{6}$ =	fast Null =	fast Null
„	„	$\underbrace{K\,SO_4 + K\,SO_4}_{\frac{1}{6}}$	„	„ =	30 =	0,005
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$	$\underbrace{Na\,HO_0 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{6}}$	$\underbrace{Na\,SO_4 + Na\,SO_4}_{\frac{1}{16}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{6}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$ =	fast Null =	fast Null
„	„	$\underbrace{K\,SO_4 + K\,SO_4}_{\frac{1}{16}}$	„	„ =	26 =	0,00433

b) Wenn in den stromlosen Anordnungen mit $Na\,SO_4$ (Salzlösung) *als Endgliederpaar $Na\,NO_6$ oder $Na\,Cl$ in demselben Aequivalentverhältnisse* — eine aus demselben Alkali aber aus einer stärkeren Säure gebildete und in demselben Aequivalentverhältnisse stehende Salzlösung — *als Mittelglied eingeschaltet wird, so entsteht ein Strom, welcher vom Alkali zur Säure geht*, cfr:

					$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{6}}$	$\underbrace{Na\,NO_6 + Na\,NO_6}_{\frac{1}{16}}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{6}}$	$Na\,SO_4$ $\frac{1}{16}$ =	40 =	0,00667 *D.*
„	„	$\underbrace{Na\,Cl + Na\,Cl}_{\frac{1}{16}}$	„	„ =	40 =	0,00667

Digitized by Google

Und umgekehrt: wenn in den stromlosen Anordnungen mit $NaSO_4$ (Salzlösung) als Mittelglied $NaNO_6$ oder NaCl in demselben Aequivalentverhältnisse — eine aus demselben Alkali aber aus einer stärkeren Säure gebildete und in demselben Aequivalentverhältnisse stehende Salzlösung — statt $NaSO_4$ als Endgliederpaar eingeschaltet wird, so entsteht ein Strom, welcher von der Säure zum Alkali geht, cfr:

$\frac{1}{4}$ NaCl	$\frac{1}{2}$ $HSO_4 + HSO_4$	$\frac{1}{4}$ $NaSO_4 + NaSO_4$	$\frac{1}{2}$ $NaHO_2 + NaHO_2$	$\frac{1}{4}$ NaCl	$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
		Das durch die chemische Action gebildete Mittelglied			36	0,006 *D.*

($\frac{1}{4}$ $NaSO_4$ war nicht als besonderes Glied eingeschaltet.)

c) *Wenn in den stromlosen Anordnungen mit* $NaSO_4$ (Salzlösung) *als Endgliederpaar, essigsaures Natron* ($Na\bar{A}O$) *oder milchsaures Natron* ($Na\bar{L}O$) *in demselben Aequivalentverhältnisse* — eine aus demselben Alkali aber aus einer schwächeren Säure gebildete und in demselben Aequivalentverhältnisse stehende Salzlösung — *als Mittelglied eingeschaltet wird, so entsteht ein Strom, welcher von der Säure zum Alkali geht:*

Digitized by Google

				$\frac{E}{k} = \frac{1}{6000}$ Cgr.	
$\underset{\frac{1}{16}}{Na\,SO_4}$	$\underbrace{H\,SO_4 + H\,SO_4}_{\frac{1}{8}}$	$\underbrace{Na\,\bar{A}O + Na\,\bar{A}O}_{\frac{1}{16}}$	$\underbrace{Na\,HO_2 + Na\,HO_2}_{\frac{1}{8}}$	$\underset{\frac{1}{16}}{Na\,SO_4}$ =	33 = 0,0055 *D.*
„	„	$\underbrace{Na\,\bar{L}O + Na\,\bar{L}O}_{\frac{1}{16}}$	„	„ =	32 = 0,0053 [1])

Die Erklärung dieser Erscheinungen liegt auf der Hand; um aber die Beobachtungen für das vergleichende Studium der Spannungen der verschiedenen Alkalien oder Säuren mit Salzlösungen fruchtbringend verwerthen zu können, müssen ausgedehnte Messungen mittelst verschiedener planmäfsig variirter Versuchsweisen angestellt und einer genauen Analyse unterworfen werden. Ich begnüge mich hier auf diese wichtige Untersuchung die Aufmerksamkeit hingelenkt zu haben und werde die specielle Erörterung in der zweiten Abtheilung meiner »Untersuchungen über Flüssigkeitsketten« geben.

Ich will in der folgenden Abhandlung die Spannungen zwischen Alkali und Säure genauer feststellen.

1) Sämmtliche in dieser Abhandlung citirte Messungen sind mit gütiger Erlaubnifs des Hrn. Prof. Heidenhain, der mit aufserordentlicher Liberalität die gewünschten Vorrichtungen zur Disposition stellte, im physiologischen Institute zu Breslau angestellt.

Digitized by Google

V. *Ueber die Bestimmung des Wassers im Eisessig; von Fr. Rüdorff.*

Der sehr erhebliche Unterschied, welchen die aus verschiedenen Quellen bezogenen Proben von Eisessig in Bezug auf ihre Erstarrungstemperatur zeigten, veranlafste mich die Umstände näher festzustellen, welche auf das Festwerden dieser Flüssigkeit von Einflufs sind. Die zu diesem Zweck angestellten Versuche führten mich zu einer Methode den Procentgehalt des Eisessigs zu bestimmen, welche an Sicherheit und Leichtigkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig lassen möchte.

Die unter dem Namen Eisessig im Handel vorkommende höchst concentrirte Essigsäure ist meist sehr rein, d. h. frei von fremden Bestandtheilen, aufser Wasser. Dieselbe soll nach Angabe der meisten Lehrbücher bei etwa 17° C. erstarren und über dieser Temperatur schmelzen. Es möchte wohl kaum ein Eisessig im Handel sich finden, welchem diese Eigenschaft zukäme. Meistens erstarrt derselbe bei Temperaturen unter 14°, ja es ist mir Eisessig vorgekommen, welcher trotz aller angewandten Vorsichtsmafsregeln selbst bei 0° noch flüssig blieb und erst bei — 7° C. erstarrte. Der Grund dieses Erstarrens bei niedrigerer Temperatur ist ausschliefslich der Gehalt an Wasser und es lag mir zunächst daran Essigsäure darzustellen, welche durchaus frei von Wasser war. Nachdem die Destillation über die gebräuchlichen hygroskopischen Substanzen ohne den gewünschten Erfolg geblieben war, versuchte ich durch partielles Erstarrenlassen zum Ziele zu gelangen und erhielt auf diese Weise sehr befriedigende Resultate. Ich mufs zunächst darauf aufmerksam machen, dafs der Eisessig zu denjenigen Flüssigkeiten gehört, welche sich sehr beträchtlich unter ihren Schmelzpunkt abkühlen lassen ohne zu erstarren. Das einzig sichere Mittel diese überkälteten Flüssigkeiten zum Erstarren zu bringen, ist bekanntlich die Berührung mit einem

Digitized by Google

Stückchen der festen Substanz. Käuflicher Eisessig wurde durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und durch Einwerfen eines Stückchens der festen Säure zum Erstarren gebracht. Solch kleine Proben festen Essigs erhält man leicht dadurch, dafs man einige Tropfen Eisessig in ein Reagensglas bringt und mit diesem eine Mischung von Salmiak, salpetersaurem Ammon oder Rhodankalium mit Wasser umrührt [1]). Unter mehr oder weniger bedeutender Temperaturerhöhung erstarrt denn ein Theil des Essigs und durch längeres Stehenlassen in einem Raume von etwas niedrigerer Temperatur als die des Erstarrens, ist nach einiger Zeit der gröfste Theil fest geworden. Durch Umkehren des geöffneten Glasgefäfses kann man den noch flüssigen wasserreichen Theil abtropfen lassen, den festen Rückstand wieder schmelzen und auf dieselbe Weise behandeln. Man findet dann, dafs nach jedesmaligem Abtropfen, Schmelzen und Wiedererstarrenlassen die Temperatur des Erstarrungspunktes steigt. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis der Erstarrungspunkt constant bleibt. Das Abgetropfte zeigt, als wasserreicher, stets einen niedrigeren Erstarrungspunkt. Folgende Zahlen geben die Erstarrungstemperaturen, wie sie bei einer Probe von etwa 1 Kilogramm Eisessig nach dem jedesmaligen Abtropfen beobachtet wurden:

12,5° 15,1 16,1 16,4 16,65 16,7 16,7 16,7 16,7 C.

Die vier letzten Male blieb die Erstarrungstemperatur dieselbe und dieser Eisessig wurde als rein betrachtet. Auch überzeugte ich mich durch Titriren einer gewogenen Menge mit Normalnatronlösung, dafs die Flüssigkeit reine Essigsäure und nicht etwa ein bestimmtes Hydrat sey, welches als solches erstarrte. Die Essigsäure $C_2H_4O_2$ erstarrt also bei 16,7° C., der Siedepunkt derselben lag bei 117,8° (bei 760^{mm} Druck) und blieb so lange constant als noch Flüssigkeit in dem Kochgefäfs vorhanden war. Die neusten Angaben über Erstarrungs- und Siedepunkt des Eisessigs sind von Oudemans [2]). Derselbe giebt 16,45° und 117 bis 118,2° als die

1) Diese Ann. Bd. 136, S. 276.
2) Z. S.'f. Chem. 1866. S. 750.

Digitized by Google

entsprechenden Temperaturen an. Ich vermuthe, dafs dieser Eisessig noch etwas Wasser enthielt.

Der auf die angegebene Weise erhaltene Eisessig läfst sich bei ruhigem Stehen in einem kalten Zimmer leicht auf 10 bis 8° abkühlen ohne selbst beim Schütteln zu erstarren. Dieses erfolgt aber sofort, wenn man ein Körnchen fester Säure hineinwirft, wobei die Temperatur auf 16°,7 steigt. Bringt man die erstarrte Essigsäure durch Eintauchen des Gefäfses in lauwarmes Wasser zum Schmelzen, so zeigt das eingesenkte Thermometer so lange die Temperatur von 16°,7 als noch eine beträchtliche Menge fester Substanz vorhanden ist, so dafs also Erstarrungs- und Schmelzpunkt bei genau derselben Temperatur liegen.

Um nun den Einfluſs zu ermitteln, welchen eine bestimmte Menge Wasser auf die Erstarrungstemperatur der Essigsäure ausübt, wurden von obigem Eisessig 100 Gwth. mit bestimmten Mengen von Wasser vermischt und der Erstarrungspunkt dieser Gemische ermittelt. Es ist wohl kaum nöthig darauf aufmerksam zu machen, dafs Gemische zweier Flüssigkeiten nicht als solche erstarren, sondern dafs ein Bestandtheil, hier Essigsäure, fest wird, während das Wasser flüssig bleibt. Es verhält sich die wasserhaltige Essigsäure in dieser Beziehung wie eine Salzlösung, aus welcher, wie ich früher [1]) gezeigt habe, nur Wasser fest wird. Da aber, wie sich sehr bald ergab, der Erstarrungspunkt von dem Wassergehalt abhängig ist, und mit diesem sinkt, so mufste dafür gesorgt werden, dafs das Verhältnifs zwischen Essigsäure und Wasser sich nicht wesentlich dadurch änderte, dafs eine grofse Menge Säure erstarrte. Dadurch würde eine Flüssigkeit übrig geblieben seyn, in welcher verhältnifsmäfsig mehr Wasser enthalten war und es wäre der Erstarrungspunkt mehr und mehr gesunken. Defshalb wurde der Erstarrungspunkt zuerst annähernd bestimmt und nachdem die fest gewordene Säure wieder geschmolzen war, wurde die Flüssigkeit durch vorsichtiges Abkühlen bis etwa 1° unter die annähernd bestimmte Tem-

1) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 55.

Digitized by Google

peratur gebracht, durch Einwerfen eines Körnchens fester Essigsäure und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer eine kleine Menge zum Erstarren gebracht, wobei die Temperatur stieg. Die nun beobachtete constante Temperatur wurde als der Erstarrungspunkt der Mischung notirt. Die so eben angedeutete Vorsichtsmafsregel war bei den wasserreichen Mischungen um so mehr geboten, als bei diesen das Verhältnifs zwischen Säure und Wasser durch theilweises Festwerden der ersteren sich bedeutend ändert und dadurch der Erstarrungspunkt der Mischung zu niedrig gefunden wird. Diese wasserreicheren Mischungen zeigen eine merkwürdige Zähigkeit bei niedriger Temperatur, sie erscheinen merklich dickflüssiger und es scheidet sich selbst in Berührung mit fester Essigsäure und bei kräftigem Rühren eine entsprechende Menge fester Substanz nur sehr langsam aus. In dieser Beziehung verhalten sich diese Mischungen ganz ähnlich wie concentrirte Salzlösungen, welche in der Nähe ihres Gefrierpunktes oft von ölartiger Consistenz sind. Die mit derselben Mischung wiederholt angestellten Versuche ergeben Zahlen, welche weniger als 0°,1 von einander abweichen und sind die Resultate der Versuche in folgender Tabelle zusammengestellt:

100 Gewichtsth. Essigsäure sind gemischt mit:	100 Gewichtsth. Mischung enthalten:	Erstarrungstemperatur:
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,7 °C.
0,5 »	0,497 »	15,65
1,0 »	0,990 »	14,8
1,5 »	1,477 »	14,0
2,0 »	1,961 »	13,25
3,0 »	2,912 »	11,95
4,0 »	3,846 »	10,5
5,0 »	4,761 »	9,4
6,0 »	5,660 »	8,2
7,0 »	6,542 »	7,1
8,0 »	7,407 »	6,25
9,0 »	8,257 »	5,3

Digitized by Google

100 Gewichtsth. Essigsäure sind gemischt mit:		100 Gewichtsth. Mischung enthalten:		Erstarrungstemperatur:
10,0	Wasser	9,090	Wasser	4,3 °C.
11,0	»	9,910	»	3,6
12,0	»	10,714	»	+ 2,7
15,0	»	13,043	»	— 0,2
18,0	»	15,324	»	— 2,6
21,0	»	17,355	»	— 5,1
24,0	»	19,354	»	— 7,4.

Aus dieser Tabelle ergiebt sich das überraschende Resultat, dafs ein sehr geringer Wassergehalt sich durch eine beträchtliche Erniedrigung des Erstarrungspunktes documentirt, so dafs sich $\frac{1}{10}$ Proc. Wasser besonders in den sehr concentrirten Mischungen mit Sicherheit nachweisen läfst. Es möchte wohl kaum gelingen eine so kleine Menge Wasser in der Essigsäure auf andere Weise zu ermitteln. Es geht aber ferner aus diesen Zahlen hervor, dafs die Erniedrigung des Erstarrungspunktes keineswegs dem Wassergehalt proportional ist; derselbe sinkt vielmehr langsamer, als der Wassergehalt zunimmt. Defshalb war es nöthig die Versuchsreihe vollständig mitzutheilen, um in den Stand gesetzt zu seyn, aus dem Erstarrungspunkt den Wassergehalt zu bestimmen.

Wie Wasser wirken noch andere Substanzen auf den Erstarrungspunkt erniedrigend ein, so z. B. Schwefelsäure und Alkohol. Aus einem Gemenge von 100 Thl. Essigsäure und 0,5 Thl. Schwefelsäure wird die Essigsäure bei 16°,4 von 100 Essigsäure und 1,8 Alkohol bei 15,25° fest. Die Wirkung des Wassers kann indessen durch einen Zusatz von Schwefelsäure zum Theil wieder aufgehoben werden. Setzt man zu 100 Thl. Essigsäure 10 Theile Wasser, so scheidet sich bei + 4°,5 Essigsäure aus, fügt man hierzu 2 Thl. Schwefelsäure, so findet dies Erstarren bei 5°,8 und aus einer Mischung von 100 Essigsäure, 10 Wasser und 20 Schwefelsäure bei 10°;7 statt. Auch die in der Essigsäure löslichen Salze wirken erniedrigend auf den Erstar-

Digitized by Google

rungspunkt derselben, Essigsäure, welche 2 Proc. frisch geglühtes Chlorcalcium gelöst hält, erstarrt erst bei 15°,8.

VI. *Ueber die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette und anderer Verbindungen; von Fr. Rüdorff.*

Vorstehender Mittheilung über das Erstarren der Essigsäure füge ich noch einige Bemerkungen über die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette und einiger andern chemischen Verbindungen hinzu. Derselbe Gegenstand ist im 133. Bd. S. 121 dieser Ann. von Wimmel ausführlich behandelt und sind dort die Methoden vollständig aufgezählt, welche man zur Bestimmung des Schmelzpunktes angewandt hat. Sämmtliche Methoden haben das gemeinsam, dafs man das Thermometer, mit welchem die Temperatur bestimmt wird, nicht in das Fett selbst, sondern in Wasser taucht, in welchem das Fett durch Erwärmen zum Schmelzen gebracht wird. Entweder ist das Fett in einem beiderseits offnen Glasrohr von capillarem oder weiterm Durchmesser enthalten, oder es überzieht die Kugel des Thermometers und als Schmelzpunkt wird diejenige Temperatur notirt, bei welcher das Fett durch den Auftrieb in dem Rohr emporsteigt oder sich von der Thermometerkugel loslöst.

Wenn man die Angabe anderer Beobachter namentlich die Wimmel's über die Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette mit einander vergleicht, so fällt es auf, dafs der Schmelzpunkt bei fast den meisten Fetten merklich höher liegt als der Erstarrungspunkt. Es hat sich aus dieser Beobachtung die allgemein verbreitete Ansicht gebildet, dafs die Temperatur des Schmelzens und Erstarrens bei verschiedenen Substanzen und namentlich bei den Fetten

Digitized by Google

nicht dieselbe ist. Indessen glaube ich, dafs diese Ansicht auf einem Irrthum beruht. Da die meisten Fette beim Erwärmen alle Stadien des Erweichens durchmachen und nicht wie viele andere Körper z. B. Eis, plötzlich flüssig werden, so trifft die oben angedeuteten Methoden der Vorwurf, dafs sie einen gewissen Grad des Erweichens für Schmelzen ansehen. Die wenigst zuverlässigen Resultate giebt selbstverständlich die Anwendung von Capillarröhren, das Fett wird in denselben bei um so höherer Temperatur aufsteigen, je enger das Rohr ist. Aber auch bei Anwendung weiterer Röhren erhält man von einander abweichende Resultate, je nachdem man das Rohr mehr oder weniger tief in das Wasser eintaucht und je nachdem die Temperatur des Wassers rascher oder langsamer steigt. Versuche, welche ich nach diesen Methoden angestellt habe, ergaben Resultate, welche bei demselben Fett um ganze Grade von einander abwichen. Es scheint mir durchaus unangemessen, als Schmelzpunkt der Fette diejenige Temperatur zu betrachten, bei welcher dieselben einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit und Beweglichkeit ihrer Theilchen erlangen, sondern als Schmelzpunkt hat man diejenige Temperatur anzusehen, bei welcher Wärme latent und als Erstarrungspunkt die höchste Temperatur, bei welcher die latente Wärme frei wird. Es ist zur Ermittelung dieser Temperatur unerläfslich, dafs man das Thermometer, wie es bei anderen Schmelzpunktsbestimmungen üblich ist, in die Substanz selbst taucht und während des Erwärmens der festen Substanz oder des Abkühlens der Flüssigkeit die Temperatur notirt, bei welcher der Stand des Thermometers, wenn auch nur für kurze Zeit ein constanter ist.

Sucht man indessen den Schmelzpunkt eines Fettes in der Weise zu bestimmen, dafs man den Gang des Thermometers beobachtet, welches man in das schmelzende Fett getaucht hat, so wird man kaum eine Constanz in der Temperatur wahrnehmen können, das Thermometer steigt unter gröfseren oder geringeren Schwankungen stätig. Der Grund liegt in dem schlechten Wärmeleitungsvermögen und der

Digitized by Google

Zähigkeit der geschmolzenen Fette. Selbst wenn man in bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzenes Fett eine Menge des festen Fettes in fein vertheiltem Zustande wirft, um so einen Brei herzustellen, in welchem bei weiterem Erwärmen unter Umschütteln die zugeführte Wärme zum Schmelzen des in der Flüssigkeit vertheilten festen Körpers verwandt werden sollte, so sieht man sich in seinen Erwartungen getäuscht, das hineingeworfene feste Fett ballt sich zu einem compakten Klumpen zusammen, welcher in der Flüssigkeit nur sehr langsam schmilzt, selbst wenn die Temperatur weit über den Schmelzpunkt gestiegen ist. Es ist defshalb unmöglich den Schmelzpunkt der Fette auf diese Weise auch nur annähernd zu bestimmen.

Bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes zeigen die Fette ein verschiedenes Verhalten, bei einigen derselben beginnt das Festwerden bei einer bestimmten Temperatur und diese bleibt während längerer Zeit constant. Zu diesen gehört namentlich das Bienenwachs, dessen Erstarrungspunkt sich leicht ermitteln läfst, wenn man etwa 150 Grm. desselben in einem Glasölbchen durch Eintauchen in heifses Wasser schmilzt, ein Thermometer einsenkt und dann unter beständigem Umschütteln in der Luft die Abkühlung bewirkt. Die Temperatur sinkt allmählich und von dem Moment an, in welchem sich eine einigermafsen beträchtliche Menge festes Wachs ausgeschieden hat, bleibt die Temperatur so lange constant, als die fast breiartige Masse sich durch Schütteln bewegen läfst. Dann sinkt die Temperatur stätig aber langsam. Auf diese Weise erhielt ich für zuverlässig reines, gelbes Bienenwachs als Erstarrungstemperatur 62°,8 C., für eine andere Sorte, welche mir als ein Product von geringerer Güte bezeichnet wurde 62°,6. Bei Proben, welche im Handel vorkommen und angeblich rein seyn sollten, lag der Schmelzpunkt zwischen 61,3 und 61°,5.

Bei anderen Fetten beobachtet man während des Erstarrens derselben stets ein Steigen der Temperatur oft um mehre Grade, so dafs dieselben das Phänomen des Ueberkältens in auffallender Weise zeigen. Bekanntlich sind die

Digitized by Google

meisten Fette Gemenge von bei gewöhnlicher Temperatur festen und flüssigen Verbindungen und in Bezug auf ihr Verhalten gegen Wärme zeigen dieselben eine auffallende Aehnlichkeit mit den Salzlösungen. Von diesen lassen sich einige sehr leicht, andere sehr schwer unter die Temperatur abkühlen, bei welcher dieselben unter gewöhnlichen Verhältnissen gesättigt sind oder mit anderen Worten einige zeigen die Erscheinung des Uebersättigens gar nicht, andere sehr leicht. Betrachtet man einige hierher gehörige Fette im geschmolzenen Zustande als Auflösung des festen Bestandtheils in dem flüssigen, so ist die Analogie mit den Salzlösungen einleuchtend. Kühlt man eine solche Salzlösung unter ihren Sättigungspunkt ab, und bewirkt durch Einwerfen eines Stückchens des gelösten Salzes eine Ausscheidung desselben, so steigt die Temperatur. Um wie viel die Temperatur aber steigt, hängt bei derselben Salzlösung wesentlich davon ab, um wie viel man dieselbe unter die Sättigungstemperatur abgekühlt hat. Kühlt man nur sehr wenig unter diese Temperatur ab, und bewirkt die Krystallausscheidung, so steigt das Thermometer bis zur Sättigungstemperatur. Kühlt man aber sehr stark ab und bewirkt dann die Krystallisation, so steigt die Temperatur ebenfalls, aber niemals bis zum Sättigungspunkt, denn die durch die Krystallbildung freiwerdende Wärme ist nur im Stande die Temperatur der ganzen Masse der Salzlösung um wenige Grade zu erhöhen. Würde man als Erstarrungstemperatur einer solchen Lösung die Temperatur ansehen, auf welche das Thermometer nach der Ausscheidung des Salzes steigt, so würde dieselbe sehr verschieden ausfallen, je nachdem man mehr oder weniger stark abkühlt. Das Verhalten der meisten Fette beim Erstarren ist ein ganz analoges und nur in so fern abweichendes, als dieselben in Folge ihrer zähen Beschaffenheit sich selbst dann noch abkühlen lassen, wenn schon etwas fest geworden ist oder wenn man einige Stückchen des festen Fettes in die sich abkühlende Flüssigkeit geworfen hat. Indessen ist diese Eigenschaft der Fette sich selbst bei Gegenwart schon fest gewordenen Fettes noch

Digitized by Google

unter ihren Erstarrungspunkt abkühlen zu lassen, nicht diesen Körpern ausschliefslich eigenthümlich. Bei meinen Versuchen über das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen habe ich oft Gelegenheit gehabt ähnliche Erscheinungen zu beobachten. Manche concentrirte Salzlösungen werden in niedriger Temperatur von ölartiger Beschaffenheit und diese lassen sich, selbst wenn ein Stückchen Eis in denselben schwimmt, unter ihren Gefrierpunkt abkühlen, während sich fortwährend Eisflocken in demselben ausscheiden. Hat die Bildung dieser aber bis zu einem gewissen Grade zugenommen, so steigt die Temperatur plötzlich.

Unter den Fetten zeigen dieses Verhalten Rindertalg und ganz besonders Japanwachs. Bei einem Versuch mit letzterem wurde dasselbe geschmolzen und unter Schütteln abgekühlt. Bei 40° begann sich festes Wachs in erheblicher Menge auszuscheiden, die Temperatur stieg bis 45°,8 und die Masse war zum steifen Brei geworden. Durch Eintauchen in mäfsig warmes Wasser und Umschütteln wurde es dann wieder und ebenso in den folgenden Malen soweit geschmolzen, dafs es einen leichtflüssigen Brei bildete. Bei dem dann folgenden Abkühlen bis auf 45° begann die Temperatur wieder zu steigen und stieg bis auf 46,7. Bei der Wiederholung des Versuches durch nochmaliges theilweises Schmelzen und Abkühlen trat bei 45°,5 ein Steigen des Thermometers bis 49,7 ein. Abermals geschmolzen, abgekühlt bis 48°,5 stieg die Temperatur auf 50,5 und bei der weitern Wiederholung waren die bezüglichen Temperaturen 50,3 und 50°,8. Schliefslich nach nochmaligem Schmelzen sank das Thermometer auf 50,8 und beim Erstarren stieg die Temperatur nicht. Es ist also 50°,8 die höchste Temperatur, bei welcher das Erstarren eintritt, als der Erstarrungspunkt des Japanwachses anzusehen. Bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes auf diese Weise wird durch die Gegenwart des festen Körpers in höchst feiner und gleichmäfsiger Vertheilung durch die ganze Flüssigkeit die Ueberkältung möglichst beschränkt. Dafs aber die Temperatur bei dem Erstarren des Fettes nur sehr wenig und nicht

Digitized by Google

beim erstmaligen Erstarren bis zu dem Maximum steigt, liegt an der verhältnifsmäfsig geringen latenten Wärme der Fette.

Taucht man in eine solche durch theilweises Erstarren breiartige Fettmasse ein Thermometer und erwärmt durch Eintauchen in mäfsig warmes Wasser unter Umschütteln ganz allmählich, so gelingt es nachzuweisen, dafs ein Verweilen im Steigen des Thermometers auf der Temperatur des Erstarrungspunktes eintritt, so dafs also das Schmelzen und Erstarren bei genau derselben Temperatur stattfindet. Da es aber ungleich leichter und sicherer ist den Erstarrungspunkt derselben zu bestimmen in der Weise wie ich es oben beim Japanwachs angedeutet habe, so sollte man die Angabe der Erstarrungstemperatur unter die physikalischen Eigenschaften dieser Körper aufnehmen und nicht wie es gewöhnlich geschieht deren Schmelzpunkt, dessen Bestimmung mit sehr erheblichen Fehlern behaftet ist. Was hier von dem eigentlichen Fette gesagt ist, gilt ebenso von andern den Fetten in manchen Eigenschaften ähnlichen Körpern wie Paraffin, Stearinsäure und anderen. Von welcher Wichtigkeit aber für die Chemie eine genaue und sichere Bestimmung der Erstarrungstemperatur verschiedener Verbindungen ist, wird man am besten ersehen, wenn man sich erinnert, dafs die Schmelztemperatur eines der wichtigsten Erkennungsmittel für die Reinheit mancher Verbindungen, namentlich der Fettsäuren ist.

VII. *Von der Phosphorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgang einer elektrischen Entladung; von Hrn. E. Sarasin.*

(Aus d. *Arch. de la Bibl. univ.* 1869 *Mai*, vom Hrn. Verf. übersandt.)

Die Entdeckung der Eigenschaft gewisser Gase, nach Unterbrechung der elektrischen Entladung leuchtend zu bleiben,

Digitized by Google

rührt wahrscheinlich von Hrn. Geifsler in Bonn her, wenigstens waren es die nach ihm benannten Röhren, an welchen Hr. E. Bequerel sie zuerst beobachtete. Wahrscheinlich hatte er Sauerstoff oder Schwefelsäure in seine Röhre gebracht. Wie dem auch sey: das besagte Phänomen besteht in einem weifslichen Schimmer, welcher nach Unterbrechung des Stroms, der nach der Natur und dem Druck des Gases an Stärke und Dauer verschieden seyn mufs, eine mehr oder weniger lange Zeit in der Röhre anhält[1]).

Hr. Becquerel schreibt diese Eigenschaft ohne weitere Erklärung dem Sauerstoff zu, dem reinen oder mit anderen Gasen gemengten, selbst dem verbundenen, z. B. dem in der schwefligen Säure.

Hr. Morren, der nach ihm diese Aufgabe vornahm[2]), läugnet, dafs dieses Phänomen durch reinen Sauerstoff hervorgebracht werde, behauptet vielmehr, dafs es zu seiner Entstehung anderer Gase, besonders einer Beimengung von Stickstoff zum Sauerstoff bedürfe. Er fand überdiefs, dafs die Persistenz des Schimmers noch intensiver werde, wenn man diesem Gemenge Dämpfe vom Monohydrat der Salpetersäure oder besser noch von concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Im letzteren Fall schrieb er die Phosphorescenz der Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $NO_3 . 2 SO_3$ zu, desselben röthlichen Gases, welches bei der Fabrication der Schwefelsäure in den Bleikammern entsteht. Defsungeachtet bleibt das Daseyn dieser Verbindung, trotz einer von ihm unter besonderen Umständen gemachten Analyse sehr problematisch in den meisten Fällen; man kann also darauf keine allgemeine Theorie des Phosphorescenzphänomens begründen. Selbst wenn dieser Körper sich wirklich bildete, kann man nicht recht erklären, wie durch denselben Phosphorescenz hervorgebracht werde. Wie dem auch sey: Beide eben genannte Physiker kommen darin überein, dafs sie die Effecte dieser Art einer überwiegenden Wirkung des Sauerstoffs und seiner Leichtigkeit

1) Vergl. Ann. Bd. 110, S. 528.
2) Ann. Bd. 126, S. 643.

Digitized by Google

zur Verbindung zuschreiben. Von da an war es nicht weit, in dem Phänomen eine chemische Reaction, als directe Folge der wohl bekannten Eigenschaften des Sauerstoffs zu erblicken, und in diesem Sinne sind wir bemüht gewesen, die von Hrn. Becquerel und Hrn. Morren erlangten Resultate zu vervollständigen. Darin liegt in der That hauptsächlich das Interesse dieser Untersuchungen, denn es ist sonderbar, chemische Actionen von solcher Energie, dafs sie leuchtende Effecte hervorbringen, in Demjenigen nachzuweisen, welches man bis vor noch nicht gar langer Zeit ein Vacuum nannte.

Apparat. — Die Versuche, welche wir hier beschreiben wollen, wurden angestellt unter einer grofsen Glocke von 20^{cm} Durchmesser und 30^{cm} Höhe, die direct auf dem Teller einer Babinet'schen Luftpumpe stand, mittelst der man leicht bis $0{,}5^{mm}$ evacuiren konnte, was mehr als hinreichend ist zu diesen Versuchen. Die Anwendung einer grofsen Glocke statt der Röhren hat den doppelten Vorzug, dafs sie jeden Einflufs der Wände entfernt und das Phänomen zu einem gröfseren Volum ausdehnt, also deutlicher macht. Die Elektroden bestanden aus zwei Messingstäben, auf deren Enden zwei dünne Scheiben von Messing, Platin oder Silber aufgeschraubt waren. Die eine war befestigt an dem messingenen Ansatz in der Mitte des Tellers und die andere an einer Glasplatte, welche die obere Oeffnung der Glocke genau verschlofs. Die zwischen diesen beiden Scheiben befindliche Gassäule war 20^{cm} lang. Die Elektroden waren verbunden mit den beiden Polen eines Rühmkorff'schen Apparats mittlerer Gröfse, in welchem der Strom von vier Elementen der Grove'schen, von Hrn. De la Rive modificirten Batterie circulirte. Die Röhren der Pumpe und mit ihnen die Glocke standen durch Bleiröhren in Verbindung erstens mit dem Trockenapparat, durch welchen man die Gase einführte, zweitens mit einem Manometer, welches, versehen mit einem Fernrohr und einer mikrometrischen Theilung eine Ablesung bis auf $\frac{1}{25}^{mm}$ gestattete, und drittens mit einer Messingröhre, in welche man Glaskügelchen brachte, die die chemisch reinen Gase ent-

Digitized by Google

hielten und, nachdem der Apparat wohl ausgepumpt worden, zerbrochen wurden.

Hiernach wollen wir die Resultate angeben, welche mit verschiedenen Gasen und Dämpfen erhalten wurden.

Sauerstoff. — Es wurde eine grofse Anzahl von Versuchen gemacht, sowohl mit dem auf gewöhnliche Weise aus chlorsaurem Kali bereitetem Sauerstoff, als auch mit vollkommen reinen mittelst Wasserzersetzung durch die Säule dargestellten [1]). Um das Gas recht rein in den Apparat, zu bekommen, pumpte man zunächst die Glocke und die Röhren gut aus, brachte dann gewöhnlichen Sauerstoff hinein, pumpte wieder aus bis auf ein Millimeter etwa, und zerdrückte nun in der vorhin beschriebenen Röhre das Glaskügelchen, welches den chemisch reinen Sauerstoff der Säule enthält. Bei Anwendung mehrer Kugelröhren kann man dieselbe Operation sogar mehrmals hintereinander wiederholen. Unter diesen Umständen gab der Sauerstoff immer das Phänomen des Nachleuchtens nach Unterbrechung des Inductionsstroms. Um dieses Phänomen gut wahrzunehmen und durch den Uebergang der Entladung nicht geblendet zu seyn, mufs man die Augen während der ganzen Zeit des Uebergangs geschlossen halten und sie erst in dem Moment, wo man den Unterbrecher des Apparates wendet, öffnen. Man gewahrt dann auf der ganzen Bahn, den der Strom durchlaufen, einen sehr blassen weifslichen Schimmer,

1) Der zur Darstellung des Sauerstoffs dienende Apparat bestand aus einem kleinen cylindrischen Glasgefäfs, welches die aus Platinblech gebildete negative Elektrode enthielt, und in welches ein die positive Platin-Elektrode enthaltendes Diaphragma eintauchte. Dieses Diaphragma verlängerte sich zu einem Glasrohr, welches seinem oberen Theile angelöthet war und das Entwicklungsrohr bildete. In eine Erweiterung dieses Entwickelungsrohrs war Platinschwamm gebracht, welchen man während der ganzen Operation mittelst einer Weingeistlampe erhitzte, um die sehr kleine Menge Wasserstoff, die dem Sauerstoff beigemischt seyn mochte, in Wasser zu verwandeln. Von da ging der Gasstrom durch eine Röhre voll Chlorcalcium und endlich durch eine Reihe von Glasröhren oder Glaskügelchen, die man, wenn die Entwicklung lange genug gedauert hatte, um alle Luft zu vertreiben, vor der Lampe zuschmolz.

Digitized by Google

der nicht lange anhält. Bei geringen Drucken, d. h. bei 3^{mm} und darunter, erfüllt dieser Schimmer die ganze Glocke. Im Allgemeinen erhält man bei 2^{mm} das Maximum des Effects, sowohl an Lichtstärke als an Dauer. Es scheint also wohl erwiesen zu seyn, dafs isolirter und vollkommen reiner Sauerstoff das Phänomen des Nachleuchtens (*persistance lumineuse*) hervorbringt. Wenn also dieses, wie es anzunehmen natürlich war, die Folge einer chemischen Reaction, einer Recomposition der durch den Strom getrennter Elemente ist, so mufste man voraussetzen, dafs es in diesem besonderen Fall von der Bildung von Ozon herrühre, und in der That, wenn man das Ozon in dem Maafse als der Funke übergeht, absorbirt, gelingt es, die Phosphorescenz fast ganz zu unterdrücken. Hr. De la Rive rieth mir, zu diesem Zweck, dafs mittelst Ameisensäure dargestellte Silberpulver anzuwenden. Das gepulverte Silber besitzt bekanntlich die Eigenschaft, das Ozon zu absorbiren. Dasselbe, ausgebreitet auf die die untere Elektrode bildende Scheibe, wird bald, wenn der Strom von 3^{mm} und darunter übergeht, vermöge der Absorption des Ozons ganz schwarz. Diese Absorption schien gleich gut am negativen und am positiven Pol vor sich zu gehen. Am negativen Pol bildete sich Silberoxydul, erkennbar an seiner olivengrünen Farbe, während am positiven Pol das Pulver eine braunschwarze Farbe annahm, die Sub-Oxyd anzudeuten schien [1]). Diese Absorption zeigte sich endlich nicht in merklicher Weise an anderen Punkten der Gasmasse. So wie das Pulver sich schwärzte, nahm die Phosphorescenz in der Glocke bedeutend ab, bis sie zuletzt unmerklich wurde, zum offenbaren Beweise, dafs beide Phänomene, Ozonbildung und Phosphorescenz, einander begleiteten. Man schwächt die Phosphorescenz schon

1) Wie es scheint, müfste der elektrische Funke am positiven Pol, wo er sehr concentrirt ist, eine stärkere Oxydation bewirken als am negativen Pol, wo er sich so ausbreitet, dafs er eine Scheibe von 70 Centm. Durchmesser ganz bedeckt. Allein es geschieht gerade das Gegentheil, woraus man schliefsen mufs, dafs das Ozon eine stärkere Tendenz hat sich zum negativen Pol zu begeben als zum positiven.

Digitized by Google

merklich, wenn man als Elektroden Silberscheiben anwendet, die sich dann auch schwärzen.

Kein anderes einfaches Gas aufser Sauerstoff besitzt diese Eigenschaft. Ich beobachtete succesive Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Joddampf[1]), aber keins von ihnen gab die geringste Spur von Phosphorescenz. Diefs Resultat ist wichtig für Chlor und Jod, da man sie immer neben den Sauerstoff gestellt hat. Zusammengesetzte Gase, welche keinen Sauerstoff enthalten, geben sie eben so wenig. Ammoniak, Kohlenwasserstoff oder Leuchtgas und Chlorwasserstoff z. B. zeigen nach dem Durchgang der elektrischen Entladung nicht die geringste Spur von Nachleuchten. Ebenso verhält es sich mit atmosphärischer Luft, welche ungeachtet des dem Stickstoff beigemengten Sauerstoffs, keine wahrnehmbare Wirkung zeigt. Es scheint also der Durchgang der elektrischen Entladung unter diesen geringen Drucken kein Ozon erzeugen zu können.

Umgekehrt zeigen die Sauerstoffverbindungen alle mehr oder weniger diese Eigenschaft und einige von ihnen in sehr hohem Grade.

Schwefelsäure. — Unter allen Substanzen, die studirt wurden, ist die Schwefelsäure diejenige, welche das Nachleuchten am stärksten zeigt. Freilich ist sie nur als Dampf, verbreitet in einem verdünnten Gase, untersucht worden. Es ist indefs zu bemerken wichtig, dafs sie das Nachleuchten selbst dann zeigt, wenn sie nur gemengt ist mit Stickstoff, der für sich dieses Nachleuchten nicht giebt. Um mit Schwefelsäuredampf zu operiren, stellt man blofs eine grofse Schale mit concentrirter oder Nordhäuser Schwefel-

1) Die in einem verdünnten Gase z. B in Luft, verbreiteten Joddämpfe geben einen elektrischen Funken von sehr eigenthümlichem Ansehen. Bei 6 oder 8 Mllm. bilden sie eine Art Garbe, bestehend aus einer grofsen Anzahl verschiedener Strahlen, die in einem etwas blässeren Nebel enthalten sind, das Ganze von schöner Lillafarbe. Bei niedrigeren Drucken verwandelt sich die Garbe in einen fast continuirlichen Strahl, der sehr feine Streifen darbietet, doch niemals einen schwarzen Raum; die Streifen erstrecken sich sogar über die negative Elektrode hinaus, entlang dem Messingstift, der sie trägt.

Digitized by Google

säure unter die Glocke; wenn man dann evacuirt, verbreiten sich alsbald die Dämpfe der Säure in der ganzen Glocke, in hinreichender Menge um das Ansehen der elektrischen Entladung zu ändern, und ringsum den Erguſs (*jet*) eine Art sehr schwachen, weiſslichen Nebels zu erzeugen, welcher unter schwachen Drucken die ganze Glocke erfüllt [1]). Solchergestalt in Stickstoff, atmosphärischer Luft, Stickstoffoxydul, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, bei hineichender Verdünnung, verbreitet, erzeugt der Schwefelsäuredampf immer eine sehr starke und sehr anhaltende Phosphorescenz. Umgekehrt giebt ein Gemeng von Schwefelsäuredampf und Wasserstoff niemals den geringsten wahrnehmbaren Effect, was unerklärlich ist.

Es handelt sich nur darum zu wissen, ob die durch die Schwefelsäure erzeugte starke Phosphorescenz von einer chemischen Zersetzung herrühre oder nicht. Wäre es der Fall, so müſste man sich durch Absorption eines der Zersetzungsproducte davon überzeugen können. Und das geschah dann auch, indem ich denselben Proceſs wie beim Sauerstoff verwandte. Ich nahm zu dem Ende zur unteren Elektrode eine mit Silberpulver bedeckte groſse Metallscheibe. Die Glocke, welche eine Schale voll concentrirter oder Nordhäuser Schwefelsäure enthielt, wurde mit reinem und wohl getrockneten Stickgas gefüllt, und, nachdem das Gemenge unter einen Druck von 2 bis 3^{mm} gebracht worden, wurde der Strom hindurchgeleitet. Statt der schönen Phosphorescenz, welche die Schwefelsäure im Stickgas erzeugt, sah man nun einen sehr schwachen und sehr blaſsen Schimmer, welcher ihr nicht vergleichbar war. Ebenso wie beim Sauerstoff hatte das Silberpulver die Phosphorescenz ganz

1) Diese Wirkung kann man kaum den Schwefelsäuredämpfen zuschreiben. Man könnte zwar glauben, sie rühre von schwefliger Säure her, die in der Schwefelsäure enthalten sey, allein die Phosphorescenz der schwefligen Säure ist nicht vergleichbar mit der, welche man in diesem Fall erhält. Es scheint also, man könne aus diesem Versuche, entgegen der bisherigen Annahme, schlieſsen, daſs die reine und concentrirte Schwefelsäure merkliche Dämpfe im Vacuo aussende.

Digitized by Google

oder fast ganz zerstört, und dabei war es auf dem gröfsten Theil seiner Oberfläche ganz schwarz geworden.

Da es aufser dem Stickgas nur Schwefelsäuredampf in der Glocke gab, so konnte der vom Silber absorbirte Sauerstoff nur von dem sauren Dampf herrühren. Folglich war die doppelte Thatsache bewiesen: Zersetzung der Schwefelsäure durch den Strom, und Erzeugung der Phosphorescenz durch den entstehenden Sauerstoff oder das Ozon:

Schweflige Säure. — Mit dieser wurde nur ein einziger Versuch gemacht; sie gab eine zwar schwache, aber ganz deutliche Phosporescenz. Der Lichtstrom (*jet*) war schön blau und zeigte unter allen Drucken sehr matte Streifen.

Salpetersäure. — Auch mit den in verdünnter Luft verbreiteten Dämpfen der Salpetersäure wurde nur ein Versuch gemacht, wobei eine Schale voll concentrirte Säure unter die Glocke gestellt worden. Sie gaben eine viel schwächere Phosphorescenz als die Schwefelsäure.

Untersalpetersäure. — Derselbe Effect wie vorhin.

Stickstoffoxydul[1]). — Diefs Gas ist von allen, welche untersucht wurden, das sonderbarste, sowohl hinsichtlich des Lichtstroms (*jet*), als hinsichtlich der von ihm erzeugten sehr intensiven Phosphorescenz.

Ich weifs nicht, ob das Ansehen des elektrischen Funkens im verdünnten Stickstoffoxydul jemals beschrieben worden ist. Bei 10^{mm} und selbst schon bei höheren Drucken hat man einen rosenrothen Lichtstrom, welcher kleine sehr feine und sehr nette Streifen zeigt, und rings herum eine gelbe sehr glänzende Hülle von 8 bis 10^{mm} Durchmesser, die einen sehr scharf abgeschnittenen Umrifs hat und das Ansehen eines Nebels besitzt. In dem Maafse als der Druck abnimmt, erweitert sich der Lichtstrom wie immer und die

1) Das Stickstoffoxydul wurde auf gewöhnliche Weise aus salpetersaurem Ammoniak bereitet, und, indem man es durch mehre Flaschen mit concentrirter Kalilauge leitete, gewaschen, dann in einem Gasometer aufgefangen und aus diesem nach Belieben in die Apparate geführt, nachdem es zur Trocknung eine Röhre voll Bimstein, getränkt mit Schwefelsäure, durchstrichen hatte.

Digitized by Google

Hülle dehnt sich in der Glocke mehr aus, dabei an Glanz verlierend; bei 2^{mm} erfüllt sie dieselbe ganz. Bei $0{,}5^{mm}$ sieht man einen breiten rosigen Lichtstrom, mit ungeheuren Streifen, die sich bis zu den Wänden der Glocke erstrecken, das Ganze eingehüllt in einen gelblichen Nebel. Das Stickstoffoxydul giebt die Phosphorescenz unter allen Drucken von 8^{mm} bis 10^{mm} an. Anfangs ist sie fast instantan, aber sehr glänzend, genau den Raum einnehmend, den zuvor die gelbe Hülle einnahm. In dem Maafse wie das Vacuum besser wird, hält sie länger an, und endlich bei 1^{mm} sieht man nach Unterbrechung des Funkens einen gelblichen Nebel, der so hell ist, dafs er die benachbarten Gegenstände erleuchtet, und der wenigstens zwei bis drei Secunden anhält. Derselbe gelbe Nebel, der die Glocke während des Stroms erfüllte, besteht noch einen Augenblick nachher, dabei immer schwächer werdend. Noch hervortretender ist der Effect, wenn man dem Stickstoffoxydul Schwefelsäuredampf zumischt. Es ist einer der sonderbarsten Versuche, den man im Bereich der Licht-Effecte der Elektricität machen kann, ist übrigens auch leicht zu wiederholen.

Kohlensäure und Kohlenoxyd, rein und isolirt, geben beide eine sehr deutliche Phosphorescenz, die sehr stark wird, wenn man Schwefelsäuredämpfe hinzufügt. Auch hier wird die Phosphorescenz durch Silberpulver, welches man auf eine der Elektroden streut, zerstört. Bei einem mit Kohlenoxyd und Silberpulver gemachten Versuch z. B. erhielt man schon anfangs nur eine fast unwahrnehmbare Phosphorescenz und nachdem dieſs Pulver 24 Stunden in dem verdünnten Gase verweilt hatte, war die Phosphorescenz gänzlich verschwunden.

Aufser diesen Versuchen wurde bei jedem Gase oder Gasgemisch eine approximative Schätzung seines Leitungsvermögens gemacht. Ich will indefs hierbei nicht verweilen, sondern nur bemerken, dafs in allen Fällen der Zusatz von Schwefelsäuredämpfen die Leitungsfähigkeit der angeführten Gase unter sonst gleichen Bedingungen merklich veringerte.

Digitized by Google

Diese Versuche sind offenbar noch unvollständig; sie hätten auf eine gröfsere Zahl von Gasen oder Gasgemengen ausgedehnt werden können, würden auch vielleicht in einigen Fällen durch Spectralanalysen bedeutend vervollständigt worden seyn; allein sie haben doch Folgendes klar festgestellt:

1) dafs reiner Sauerstoff das Nachleuchten zeigt,

2) dafs sauerstoffhaltige Gase es ebenfalls zeigen, sie mögen rein seyn oder gemengt mit anderen Gasen oder Dämpfen,

3) dafs endlich die Gegenwart von Sauerstoff für die Erzeugung dieses Phänomens unumgänglich ist.

Ueberdiefs haben sie, hoffe ich, bewiesen, dafs diefs Phänomen von einer chemischen Action herrührt, auf deren Natur sie ein grofses Licht werfen werden.

Nach dem Vorstehenden dürfte nämlich der Vorgang in allen Fällen der Phosphorescenz folgender seyn.

Das Gas wird durch den Strom zersetzt, der darin enthaltene Sauerstoff findet sich als entstehender Sauerstoff oder Ozon in der ganzen oder partiellen Gasmasse verbreitet. In diesem Zustand hat er eine sehr starke Tendenz sich mit den anwesenden Elementen zu verbinden, und in der That so wie die Wirkung des Stroms aufhört verbindet er sich wieder mit ihnen. Diese Rückverbindung des entstehenden Sauerstoffs oder Ozons geschieht mit grofser Energie, mufs also von einer beträchtlichen Wärme-Entwicklung begleitet seyn, die ihrerseits das Lichtphänomen hervorbringt, welches wir Phosphorescenz der Gase genannt haben. Diese Rückverbindung erfolgt schon zum Theil während der Strom durchgeht ringsum denselben und daraus entspringen die in der Glocke verbreiteten leuchtenden Nebel.

Digitized by Google

VIII. *Ueber die elektromotorischen Kräfte beim Contact verschiedener Metalle;* *von E. Edlund.*

(Vorgetragen in der Königl. Academie d. Wissenschaften zu Stockholm den 12. Januar 1870; von Hrn. Verf. mitgetheilt.)

1. In einem früheren Aufsatze [1]) habe ich bewiesen, dafs, wenn ein galvanischer Strom einen Elektromotor in derselben Richtung wie der durch den Elektromotor selbst verursachte Strom durchfliefst, eine Wärmemenge im Elektromotor absorbirt wird, welche der elektromotorischen Kraft des Elektromotors, multiplicirt mit der Stromstärke, proportional ist. Geht der Strom in entgegengesetzter Richtung, so wird eine Wärmemenge producirt, welche gleichfalls dem genannten Produkte proportional ist. Bei derselben Stromstärke sind also die absorbirten oder producirten Wärmemengen proportional den elektromotorischen Kräften. Wenn man einen galvanischen Strom einen aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten Leitungsdraht durchlaufen läfst, so mufs auf der Contact-Stelle zwischen beiden eine Wärmeveränderung eintreten, weil daselbst eine elektromotorische Kraft vorhanden ist. Geht der Strom in derselben Richtung wie der durch die elektromotorische Kraft verursachte, so entsteht auf der Contact-Stelle eine Abkühlung, im entgegengesetzten Falle aber eine Erwärmung. Die Erfahrung hat nun längst gezeigt, dafs eine Abkühlung oder Erwärmung auf der Contact-Stelle zwischen zwei Metallen stattfindet, wenn ein galvanischer Strom dieselbe durchfliefst, und dafs diese Wärmeveränderung, wie es die Theorie fordert, der Stromstärke proportional ist. Man kann also durch Messung der Wärmemengen, welche beim Durchgang des galvanischen Stromes absorbirt oder producirt werden, eine Bestimmung der Gröfse der

1) *Oefversigt af Vet. Akademiens Förhandl. für* 1869, *p.* 457. — Pogg. Annal. Bd. 137, S. 474.

Digitized by Google

elektromotorischen Kräfte erhalten, welche bei Berührung der Metalle entstehen. Diese Methode zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte hat den Vortheil, dafs die Leitungsbahn während der Messung geschlossen, und folglich die Kraft in voller Thätigkeit ist. Die Temperatur-Veränderungen, welche auf der Contact-Stelle zwischen verschiedenen Metallen durch einen Strom verursacht werden, sind schon mehrfach untersucht worden; aber die Gröfse dieser Temperatur-Veränderungen ist von der Wärme-Capacität und dem Leitungsvermögen der Metalle für die Wärme, von der Abkühlung während der Versuche usw. abhängig, und können deshalb kein unmittelbares Maafs für die elektromotorische Kräfte geben. In dem Folgenden sollen die Versuche, die ich zusammen mit Hrn. Magister Sundell von Helsingfors zur Bestimmung dieser Wärmemengen vorgenommen habe, mitgetheilt, und darnach eine Vergleichung zwischen den elektromotorischen und thermo-elektrischen Kräften der untersuchten Metalle angestellt werden.

2. Bei den Versuchen wandte man ein Luft-Thermometer an, dessen Gefäfs aus einem Cylinder von sehr dünnem Kupferblech, 125^{mm} lang und 80^{mm} im Diameter bestand. Auf jeder der beiden kreisrunden Endflächen war auf der äufsern Seite eine 45^{mm} lange Kupferröhre festgelöthet. Die beiden Röhren safsen im Mittelpunkt der Endflächen einander gegenüber, und winkelrecht gegen diese Flächen. Durch diese Röhren wurde der aus zwei verschiedenen Metallen zusammengelöthete Metalldraht, der untersucht werden sollte, hinein geführt, so dafs die Löthstelle in die Mitte des Cylinders kam. Dann wurden auf die genannten Röhren passende Kautschuck-Schläuche gezogen, welche, um luftdicht zu schliefsen, sowohl über der Kupferröhre als über dem Metalldraht sehr fest mit Schnüren umwickelt wurden. Zu demselben Zwecke wurde bei mehreren Versuchen der Raum zwischen dem Drahte und dem Kautschuck-Schlauch mit geschmolzenem Wachs ausgefüllt. Damit der Draht nicht in leitende Verbindung mit dem Kupfer-Cylinder kommen konnte, waren die beiden Kupferröhren

Digitized by Google

inwendig mit Kautschuck bekleidet. Auf der einen Endfläche des Kupfer-Cylinders war eine rechtwinklig gebogene, mit einem Hahne versehene Metallröhre festgelöthet, woran eine Glasröhre luftdicht befestigt war. Diese Glasröhre war mit einer in Millimeter getheilten Skale versehen. Der Kupfer-Cylinder mit der daran hängenden Glasröhre war an einem Mahagony-Brette befestigt, welches in verschiedene Winkel gegen die Horizontal-Ebene gestellt und festgeschroben werden konnte. Die Glasröhre bildete bei allen Versuchen einen Winkel von 5 Graden gegen die genannte Ebene. Der Kupfercylinder hatte eine solche Lage, dafs der ihn durchgehende Draht horizontal war. Nachdem der Draht, der untersucht werden sollte, eingesetzt, wurde eine Prüfung, ob der Cylinder luftdicht wäre, vorgenommen, indem man eine kleine Compressions-Pumpe auf die genannte Metallröhre schob und den Luftdruck an einem mit der Röhre in Verbindung stehenden Wasser-Manometer beobachtete. Um die Temperatur rings um den Kupfer-Cylinder constant zu halten, war derselbe mit einem cylindrischen Mantel von Zink mit doppelten Wänden umgeben, worin 5,85 Litre Wasser Raum hatten. Der innere Diameter des Zinkmantels war 150^{mm}, so dafs der ringförmige Luftraum zwischen diesem und dem Kupfer-Cylinder 35^{mm} weit war. Der Zinkmantel bestand aus 4 Theilen, damit er bequem an seinen Platz gesetzt werden konnte, und für den Durchgang des Versuch-Drahtes und der obengenannten Metallröhre waren passende Oeffnungen angebracht. Der Zink-Cylinder wurde bei den Versuchen mit Wasser gefüllt, welches dieselbe Temperatur wie die Luft im Arbeitszimmer hatte. Auf diese Weise erhielt der Zinkmantel einen Wärmegrad, welcher während der kurzen Zeit, die für einen Versuch erforderlich war, nicht merkbar variirte. Auf das äufsere Ende der genannten Glasröhre wurde ein kurzer Kautschuck-Schlauch gesetzt, welcher zu einer cylindrischen, offenen Metalldose, 55^{mm} im Diameter, führte. In diese Dose wurde die Flüssigkeit gegossen, welche als Index beim Ablesen dienen sollte. Durch Heben oder Senken der Dose

Digitized by Google

konnte man die Flüssigkeits-Säule auf einer passenden Stelle in der Röhre zum Stehen bringen. Diese hatte einen innern Diameter von ungefähr 2,5^{mm}. War die Röhre zu eng genommen, so wirkte die Capillarität so stark, dafs die Flüssigkeits-Säule bedeutend in ihrer Bewegung gehindert, und das Luft-Thermometer dadurch weniger empfindlich wurde. Bei den vier ersten der untenstehenden Versuche wurde Spiritus als Index angewandt, und bei allen folgenden eine Spiritus-haltige, gefärbte Flüssigkeit (Cognac).

3. Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: Nachdem der Draht, welcher untersucht werden sollte, in den Kupfer-Cylinder eingesetzt, und übrigens der ganze Apparat gehörig in Ordnung gebracht war, wurden die aufserhalb des Zinkmantels befindlichen Enden des Versuchs-Drahtes und der Leitungs-Drähte von einer galvanischen Kette von fünf Bunsen's Elementen mit einander verbunden. Die Stromstärke wurde mit einem Rheostat gemessen. In der Leitung befanden sich übrigens die erforderlichen Commutatoren für das Umkehren des Stromes. Um einen Theil der Luft aus dem Kupfer-Cylinder heraus zu treiben, wurde anfangs ein stärkerer Strom als der, den man bei den eigentlichen Messungen gebrauchte, angewandt. Darauf wurde die Flüssigkeit in die obengenannte Dose gegossen, und die Stromstärke auf die Gröfse herabgebracht, welche für die folgenden Messungen bestimmt war. Während der Abkühlung stieg die Flüssigkeit in die Glasröhre hinauf, und man gab der Flüssigkeits-Säule durch Heben oder Senken der Dose eine passende Lage, worauf die Dose in durchaus unveränderter Lage verblieb. Nach Verlauf einiger Zeit blieb der Index still stehen, und gab auf diese Art zu erkennen, dafs der Kupfer-Cylinder eben soviel Wärme verlor wie von dem Strome im Drahte entwickelt wurde. Da die Temperatur des Kupfer-Cylinders bei allen Versuchen die der umgebenden Luft und des Zinkmantels unbedeutend überstieg, so kann man, ohne einen merkbaren Fehler zu begehen, annehmen, dafs sein Wärme-Verlust seinem Temperatur-Ueberschufs proportional ist. Obgleich dieser

Digitized by Google

Temperatur-Ueberschufs nicht bekannt ist, hat man doch ein zuverlässiges relatives Maafs für denselben. Der Index in der Glasröhre giebt nämlich die mittlere Temparatur der im Kupfer-Cylinder enthaltenen Luft an. Dafs der Temperatur-Ueberschufs des Kupfer-Cylinders in einem bestimmten, von der Gröfse der Erwärmung unabhängigen Verhältnifs zu der genannten mittleren Temperatur steht, wird durch die Versuche selbst bewiesen. Wenn man, wie gleich gezeigt werden soll, die Wärmemengen bestimmt, welche an der Contact-Stelle zwischen verschiedenen Metallen beim Durchgang des Stromes producirt oder absorbirt werden, so findet man, dafs diese Wärmemengen, wie die Theorie voraussetzt, der Stromstärke proportional sind. Dieses Resultat würde aus den Versuchen nicht hervorgehen, falls man nicht annehmen könnte, dafs die mit dem Index gemessene mittlere Temperatur in einem bestimmten Verhältnisse zu dem Temperatur-Ueberschufs der Kupfer-Cylinder stände. Nachdem der Index zur Ruhe gekommen, giebt er also ein relatives Maafs für die Wärmemenge, welche der Kupfer-Cylinder während einer gewissen Zeit verliert, und diese Wärmemenge ist derjenigen gleich, welche in derselben Zeit von dem Strome producirt wird. Wir nehmen nun an, dafs während der Strom fortwährend den Versuchsdraht durchläuft, der Index auf dem Skalen-Theil a stehen geblieben, oder dafs derselbe $A + a$ Skalen-Theile fortgerückt sey, von der Lage an gerechnet, welche er vor dem Durchgang des Stromes einnahm. Die vom Strome producirten Wärmemengen sind zweierlei Art: In Folge des galvanischen Leitungs-Widerstandes wird in dem ganzen Drahte eine Wärmemenge producirt, welche dem Quadrat der Stromstärke proportional ist. Wenn die Stromstärke s genannt wird, und m eine Constante ist, kann also diese Wärmemenge durch ms^2 ausgedrückt werden. Auf der Contact-Stelle hingegen wird, je nach der Richtung des Stromes, eine Wärmemenge producirt oder absorbirt, welche der Stromstärke proportional ist und folglich mit $\pm ns$ bezeichnet werden kann, wenn n eine andere Constante ist.

Digitized by Google

Man findet also, $ms^2 \pm ns = A + a$. Wenn nun die Richtung des Stromes umgekehrt wird, so bleibt der Index nach einigen Minuten in einer neuen Gleichgewichts-Lage a' stehen, und man erhält folglich $ms^2 \mp ns = A + a'$, worin das Zeichen vor dem zweiten Glied ns verändert worden. Hieraus bekommt man also $\pm ns = a - a'$. Der Unterschied zwischen den beiden stationären Lagen des Index, wenn der Strom erst in der einen und hernach in der anderen Richtung geht, wird auf diese Art ein Maafs für die gesuchten Wärmemengen.

Obenstehende Beobachtungsmethode würde ganz scharfe Bestimmungen der fraglichen Wärmemengen liefern, wenn die Erwärmung der Luft im Kupfer-Cylinder die einzige Ursache zur Bewegung der Flüssigkeits-Säule wäre. Aber dieſs ist nicht der Fall. Die Variationen im Barometer-Stande können oft während der wenigen Minuten, die erforderlich sind, um zwei auf einander folgende Ablesungen zu bewerkstelligen, die Lage der Flüssigkeits-Säule ganz bedeutend verändern. Eines Tages, als ein starker Sturm herrschte, konnten sogar keine Beobachtungen angestellt werden, weil sich die Flüssigkeits-Säule in Folge der Veränderungen des Luftdruckes beständig hin und her bewegte. Dieſs gehört jedoch zu den Ausnahmen. Um diese Unannehmlichkeit so viel wie möglich zu vermeiden, wurden die Versuche auf die Weise ausgeführt, daſs man, nachdem der Strom hinreichend lange circulirt hatte, die Lage der Flüssigkeits-Säule beobachtete, darauf den Strom umkehrte und die neue Gleichgewichts-Lage untersuchte, worauf der Strom wieder umgekehrt und die erste Beobachtung wiederholt wurde. Aus der ersten und dritten Ablesung wurde das Mittel genommen, und auf dieselbe Weise fortgefahren, bis man so viele Bestimmungen erhalten, daſs die Mittelzahl hinreichend genau wurde. Da die Zeit zwischen zwei nach einander folgenden Beobachtungen ungefähr gleich groſs war, so muſsten auf diese Art, unter der Voraussetzung, daſs der Barometer-Druck sich gleichmäſsig veränderte, genaue Resultate erhalten werden können. Es wäre nicht

Digitized by Google

unmöglich gewesen, sich genaue Correctionen für die Fehler, welche die Veränderungen des Barometer-Standes hervorbringen, zu verschaffen. Wenn man z. B. zwei vollkommen gleiche Luft-Thermometer gehabt hätte, wovon das eine, wie hier der Fall war, zur Bestimmung der galvanischen Erwärmung und das andere ausschliefslich zur Bestimmung der Variationen des Luftdruckes gebraucht würde, so hätte man durch gleichzeitiges Ablesen von beiden die erforderlichen Correctionen erhalten können. Dasselbe Ziel würde auch erreicht worden seyn, wenn man die Glasröhre nicht durch die offne Metalldose in die atmosphärische Luft hätte ausmünden lassen, sondern in ein grofses, luftdicht verschlossenes Gefäfs, dessen Temperatur ganz constant gehalten wurde. Inzwischen sah man für den vorgesetzten Zweck das hier angewandte Verfahren als hinreichend an.

Wir gehen nun zu den eigentlichen Beobachtungen über.

4. *Versuch* 1. Der Versuchs-Draht bestand aus Kupfer und Eisen, beides mit Zinn zusammengelöthet. Die unter der Rubrik »Ausschläge« angeführten Zahlen bezeichnen den Unterschied zwischen den beiden Gleichgewichts-Lagen der Flüssigkeits-Säule, wenn der Strom in entgegengesetzten Richtungen ging. Diese Zahlen sind folglich den gesuchten Wärmemengen proportional. Bei allen folgenden Versuchen wurde ein Kupferdraht angewandt, der von einer und derselben Rolle genommen war; der Draht hielt 1^{mm} im Diameter. Der Diameter des Eisendrahtes war ungefähr gleich grofs. Wenn der positive Strom vom Kupfer zum Eisen ging, ward die Löthstelle abgekühlt. Die Flüssigkeits-Säule bestand bei diesem und den drei folgenden Versuchen aus Spiritus, weshalb dieselben nicht ganz genau mit den späteren Versuchen zu vergleichen sind.

Ausschläge:	
19,2	
17,5	Die Stromstärke $=$ tg. $44^0\,6'$.
19,0	
Mittel 18,6.	

Digitized by Google

Versuch 2. Dieselben Drähte wie vorher.

Ausschläge:	
11,7	
15,5	Die Stromstärke = tg. 32° 30′.
11,5	
Mittel 12,9.	

Versuch 3. Dieselben Drähte. Der Versuch wurde einen Tag später ausgeführt.

Ausschläge:	
17,8	
18,0	
19,3	Die Stromstärke = tg. 45°
21,5	
20,3	
Mittel 19,4.	

Versuch 4. Dieselben Drähte wie vorher.

Ausschläge:	
13,0	
12,5	
13,0	Die Stromstärke = tg. 31° 25′.
12,2	
12,0	
Mittel 12,5.	

Wenn man nach diesen Versuchen die gesuchten Wärmemengen (x) unter der Voraussetzung, dafs dieselben, wie die Theorie es fordert, der Stromstärke proportional seyen, berechnet, so erhält man die Formel

$$x = 19{,}82 \text{ tg. } v;$$

wo v der Ausschlags-Winkel der Tangentenbussole ist.

Hieraus erhält man folgende berechnete Werthe, verglichen mit den beobachteten:

	Berechnet	Beobachtet
Versuch 1.	19,2	18,6
2.	12,6	12,9
3.	19,8	19,4
4.	12,1	12,5.

Digitized by Google

Versuch 5. Dieselben Drähte wie in den vorhergehenden Versuchen. Die Flüssigkeit in der Glasröhre bestand nun, so wie bei allen folgenden Versuchen, aus Cognac. Dadurch wurden die Ausschläge etwas geringer wie vorher.

Ausschläge:	
18,3	
15,8	
20,0	Die Stromstärke = tg. 44° 45′.
16,8	
15,5	
Mittel 17,3.	

Versuch 6. Dieselben Drähte.

Ausschläge:	
11,2	
10,7	
12,2	Die Stromstärke = tg. 33° 10′.
11,7	
13,5	
Mittel 11,9.	

Wenn die beiden letzten Versuche nach der Formel $x = 17{,}83 \text{ tg. } v$ berechnet werden; so erhält man im

	Berechnet	Beobachtet
Versuch 5.	17,7	17,3
6.	11,7	11,9.

Versuch 7. Der Draht bestand nun aus Platin und Kupfer, mit Zinn gelöthet; der erstere hielt 1^{mm} im Diameter. Wenn der positive Strom vom Platin zum Kupfer auf der Löthstelle ging, entstand daselbst eine Abkühlung.

Ausschläge:	
7,5	
8,0	
7,8	Die Stromstärke = tg. 45° 45′.
7,0	
8,0	
7,5	
Mittel 7,6.	

Digitized by Google

Versuch 8. Derselbe Draht, Platin-Kupfer, wie beim vorstehenden Versuch.

Ausschläge:	
11,0	
12,2	
8,0	Die Stromstärke = tg. 55° 45′.
13,3	
9,7	
12,0	
Mittel 11,0.	

Versuch 9. Dieser Versuch mit dem Platin-Kupfer-Drahte wurde einen Tag später ausgeführt.

Ausschläge:	
7,2	
7,0	
8,0	Die Stromstärke = tg. 45° 30′.
6,8	
6,5	
Mittel 7,1.	

Wenn aus den Versuchen 7 und 9 das Mittel genommen wird, erhält man den Ausschlag 7,4 für die Stromstärke = tg. 45° 38′. Die Versuche lassen sich nach der Formel $x = 7{,}37 \text{ tg. } v$ berechnen, wodurch man erhält bei

	Berechnet	Beobachtet
Versuch 8.	10,82	11,0
7 bis 9.	7,54	7,4.

Versuch 10. Dieser Versuch wurde mit einem Drahte von Neusilber und Kupfer gemacht, zusammen gelöthet mit Zinn. Der Neusilberdraht hatte einen Diameter von 1^{mm}. Wenn der positive Strom vom Neusilber zum Kupfer auf der Contact-Stelle ging, entstand Abkühlung.

Ausschläge:	
13,2	
10,2	
9,7	
9,7	Die Stromstärke = 34° 15′.
11,0	
10,2	
10,2	
Mittel 10,6.	

Digitized by Google

Also wird bei einer Stromstärke = tg. 45° der Ausschlag = 15,57.

Versuch 11. Bei diesem Versuche war der Kupferdraht vermittelst Zinnes mit einer Wismuth-Stange zusammengelöthet. Diese hatte einen quadratischen Querschnitt, dessen Seite 2,5^{mm} war. Wenn der positive Strom auf der Löthstelle vom Wismuth zum Kupfer ging, entstand Abkühlung.

Ausschläge:

103,5
107,5 Die Stromstärke = tg. 36° 45′.
Mittel 105,5.

Bei einer Stromstärke = tg. 45° wird folglich der Ausschlag = 141,3.

Versuch 12. Der Kupferdraht war mit einem Draht von Silber von 0,6^{mm} im Diameter zusammengelöthet. Mit dieser Combination liefs sich nicht der geringste Ausschlag beobachten. Ebenso war das Verhältnifs mit einer Combination von Zink und Kupfer.

Vorstehende Versuche geben folgende elektromotorische Reihe, in der beim Contact zwischen zwei auf einander folgenden Metallen der Strom auf der Contact-Stelle von dem vorangehenden zu dem nachfolgenden geht: Wismuth, Neusilber, Platin, Kupfer und Eisen. Die beiden Metalle Silber und Zink liegen dem Kupfer so nahe, dafs die Versuche es unentschieden liefsen, ob sie dem letzt genannten Metalle vor- oder nachstehen. Die relativen numerischen Werthe sind folgende:

Wismuth-Kupfer	141,3
Neusilber-Kupfer	15,57
Platin-Kupfer	7,37
Kupfer-Eisen	17,83.

5. Um zu erforschen, wie sich diese Metall-Combinationen in thermoelektrischer Hinsicht verhalten, wurden nachstehende Versuche angestellt. Die zusammengelötheten Metalldrähte wurden in der Nähe der Contact-Stelle zweimal gebogen, so dafs sie parallel mit einander wurden, und dann wurde die Löthstelle in ein Proberohr von Glas ge-

Digitized by Google

setzt, welches in einen grofsen, mit kaltem Wasser gefüllten Glasbecher gestellt wurde. Damit das Wasser nur sehr langsam von der Luft im Zimmer erwärmt werden konnte, war der Glasbecher mit einer Lage von Baumwolle umgeben, und mit einer Pappscheibe zugedeckt, worin das genannte Proberohr hinein gesteckt war. In dieses Proberohr wurde ein empfindliches Thermometer gesteckt, und dessen obere Oeffnung zwischen den beiden Drähten und der Thermometer-Röhre mit Baumwolle verstopft. Auf diese Weise hielt sich die Temperatur in dem Proberohr so lange constant, dafs die Löthstelle mehr als hinreichend Zeit bekam die Temperatur, die das Thermometer auswies, anzunehmen. Die beiden freien Enden der beiden Drähte, die weit über den zugedeckten Glasbecher hinausreichten, wurden mit den Leitungsdrähten des Magnetometers, die aus Kupfer bestanden, verbunden. Diejenige von diesen beiden Verbindungsstellen, welche aus verschiedenen Metallen bestand, wurde mit Baumwolle umgeben, nachdem das Gefäfs eines empfindlichen Thermometers so dicht als möglich neben der Contact-Stelle aufgestellt war. Die Ausschläge des Magnetometers, welche auf die gewöhnliche Weise mit Fernrohr und Skale abgelesen wurden, waren der Stromstärke proportional. Das Leitungsvermögen in der Bahn für den thermo-elektrischen Strom wurde mit einem Magnetinductor, dessen Rolle in die Leitungs-Bahn eingeschlossen war, untersucht. Die Ausschläge, welche man durch die von dem Inductor verursachten Inductions-Ströme erhielt, gaben auf diese Art ein Maafs für das Leitungsvermögen. In dem Folgenden werden blofs die erhaltenen Mittelzahlen aufgeführt.

Versuch 13. Wismuth-Kupfer.

Der Ausschlag = 205,5; der Temperatur-Unterschied der beiden Contact-Stellen = 12°,8. Mit dem Magnetinductor erhielt man einen Ausschlag von 174,0 Skalen-Theilen. Folglich repräsentirt diese letzte Zahl das Leitungsvermögen in der Bahn des thermo-elektrischen Stroms.

Digitized by Google

Versuch 14. Neusilber-Kupfer.
Ausschlag = 61,8, Temperatur-Unterschied = 11°,9,
Leitungsvermögen = 224,0.

Versuch 15. Platin-Kupfer.
Ausschlag = 22,0, Temperatur-Unterschied = 11°,8,
Leitungsvermögen = 226,5.

Versuch 16. Zink-Kupfer.
Ausschlag = 2,5, Temperatur-Unterschied = 12°,1,
Leitungsvermögen = 230,5.

Versuch 17. Silber-Kupfer.
Ausschlag = 2,0, Temperatur-Unterschied = 13°,7,
Leitungsvermögen = 232,0.

Versuch 18. Kupfer-Eisen.
Ausschlag = 73,0, Temperatur-Unterschied = 12°,8,
Leitungsvermögen = 228,8.

Bei diesen Metall-Combinationen ging der thermo-elektrische Strom auf der wärmeren Contact-Stelle von dem erstgenannten Metalle zu dem nachfolgenden.

Wenn die vorhergehenden Beobachtungen für einen Temperatur-Unterschied von 10 Graden und ein Leitungsvermögen = 100 berechnet werden, so erhält man für

Wismuth-Kupfer	den	Ausschlag	92,27
Neusilber-Kupfer	»	»	23,18
Platin-Kupfer	»	»	8,23
Zink-Kupfer	»	»	0,90
Silber-Kupfer	»	»	0,63
Kupfer-Eisen	»	»	24,93.

In der thermo-elektrischen Reihe stehen also die Metalle in folgender Ordnung: Wismuth, Neusilber, Platin, Zink, Silber, Kupfer und Eisen. Man sieht hieraus, dafs die Ordnung in der Reihe, welche von den absorbirten oder producirten Wärmemengen beim Gang des Stromes durch die Contact-Stelle bestimmt wird, dieselbe ist, welche die thermo-elektrischen Eigenschaften derselben Metalle bedingen. Bei den Combinationen Zink-Kupfer und Silber-Kupfer waren die genannten Wärmemengen so klein, dafs sie nicht gemessen werden konnten; aber man findet auch, dafs in

Digitized by Google

der thermo-elektrischen Reihe Zink und Silber dem Kupfer sehr nahe liegen und mit diesem eine höchst unbedeutende thermo-elektrische Kraft bilden. Um die erhaltenen Zahlen näher mit einander vergleichen zu können, kann man sie so reduciren, dafs sie für eine dieser Combinationen gleich werden, z. B. für Kupfer Eisen. Man erhält auf diese Weise folgende Vergleichungs-Tabelle:

	Thermo-elektrische Reihe	Elektromotorische Reihe
Wismuth-Kupfer	92,27	197,6
Neusilber-Kupfer	23,18	21,77
Platin-Kupfer	8,23	10,30
Zink-Kupfer	0,90	
Silber-Kupfer	0,63	
Kupfer-Eisen	24,93	24,93.

Bei den Combinationen Neusilber-Kupfer und Platin-Kupfer sind die Zahlen in beiden Reihen beinahe gleich grofs, zufolge dessen man annehmen könnte, dafs die elektromotorischen und thermo elektrischen Kräfte einander proportional seyen. Dieses wird jedoch durch die Combination Wismuth-Kupfer auf das Bestimmteste widerlegt. Um eine vollständige Ueberzeugung zu gewinnen, dafs diese letztgenannte Combination nicht auf einer fehlerhaften Messung des thermo-elektrischen Stromes beruhte, wurde diese Bestimmung wiederholt, wobei man einen Ausschlag von 88,7 Skalen-Theilen für einen Temperatur-Unterschied von 10 Graden zwischen der Löthstelle und für das Leitungsvermögen 100 in der Strombahn erhielt. Das Resultat wurde also ungefähr dasselbe wie vorher. Indessen fand sich doch ein Grund zum Mifstrauen, dafs irgend ein Fehler beim Bestimmen der Zahlen für die Combination Wismuth-Kupfer begangen seyn könnte. Als nämlich dieses Draht-Paar aus dem Luftthermometer herausgenommen werden sollte, zerbrach die Wismuth-Stange in der Nähe der Löthstelle, weshalb eine neue Zusammenlöthung bewerkstelligt werden mufste, ehe diese Combination in thermoelektrischer Hinsicht untersucht wer-

Digitized by Google

den konnte. Dieser Umstand konnte möglicherweise Veranlassung zu irgend einem Fehler geben, und deshalb wurden die Versuche mit Wismuth-Kupfer wiederholt.

Versuch 19. Eine neue Wismuth-Stange, etwas dicker als die vorige, aber von demselben Stücke Wismuth, woraus das Material für die erstere genommen war, wurde mit dem Kupferdrahte zusammengelöthet, worauf die Beobachtungen auf die gewöhnliche Weise ausgeführt wurden. Hierbei erhielt man:

Ausschläge:	
81,0	
73,0	
77,0	Die Stromstärke = tg. 29°.
78,5	
Mittel 77,4.	

Wenn man hiernach den Ausschlag für einen Winkel von 45 Graden berechnet, so ergiebt sich dieser = 139,6, also beinahe gleich mit der vorhin erhaltenen Zahl 141,3.

Darauf wurde die Gröfse des thermo-elektrischen Stroms für die neue Wismuth-Kupfer-Combination bestimmt, so wie auch der Vergleichung wegen für drei der vorhin angewandten Combinationen. In die Leitungsbahn wurde nun ein so grofser Widerstand von dem Rheostat eingeschaltet, dafs der Leitungs-Widerstand bei allen Versuchen als vollkommen gleich betrachtet werden konnte. Es ist hinreichend, die erhaltenen Mittel-Zahlen mitzutheilen, gehörig reducirt, um die Uebersicht und Vergleichung mit den vorhergehenden zu erleichtern. Auf diese Art ergab sich, dafs die thermo-elektrischen Ströme für diese Combinationen folgende waren:

Wismuth-Kupfer	78,47
Neusilber-Kupfer	24,17
Platin-Kupfer	8,30
Kupfer-Eisen	24,93.

Diese Zahlen sind, innerhalb der Gränzen der Beobachtungs-Fehler, den früher erhaltenen gleich, aufser für Wismuth-Kupfer, bei welcher Combination der Ausschlag

Digitized by Google

geringer als vorher war. Dieses beruht ohne Zweifel darauf, dafs die neue Wismuth-Stange etwas verschieden von der ersteren war. Es zeigt sich jedoch, dafs die Ausnahme, welche die Combination Wismuth-Kupfer macht, sich nicht auf eine fehlerhafte Bestimmung gründet.

Nach Seebeck haben in der elektrischen Spannungs-Reihe die verschiedenen Metalle folgende Ordnung: Silber, Platin, Kupfer, Eisen, Wismuth und Zink, worin jedes vorangehende in Berührung mit dem nachfolgenden negativ elektrisch wird. Obgleich verschiedene Beobachter die Ordnung anders gefunden haben, zum Theil in Folge der Verunreinigung der Metalle mit fremden Stoffen, so ist es doch klar, dafs sich zwischen der Spannungs-Reihe und der Reihe, welche die Metalle in Hinsicht der absorbirten oder producirten Wärmemengen beim Durchgange eines Stromes befolgen, keine Aehnlichkeit vorfindet. Da nun nach dem theoretischen Beweise, den wir in einem früheren Aufsatze mittheilten, die fraglichen Wärmemengen ein Maafs für die elektromotorischen Kräfte abgeben, so mufs man hieraus schliefsen, dafs die elektrische Spannungs-Reihe mit diesen Kräften in keinem nähern Zusammenhange steht. Es ist deshalb höchst wahrscheinlich, dafs die elektrische Spannung nicht ausschliefslich von dem Contact zwischen den beiden Metallen, sondern von der Gas- oder Wasserschicht, die auf ihren Oberflächen condensirt wird, abhängig ist; eine Ansicht, für die bekanntlich mehrere Gründe sprechen. Dahingegen zeigte es sich, dafs die thermo-elektrische Reihe mit der für die elektromotorischen Kräfte gleich ist. Die Metalle, welche beim Contact mit einander die gröfste elektromotorische Kraft erzeugen, geben auch den gröfsten thermo-elektrischen Strom bei der Erwärmung der Contact-Stelle; aber diese thermo-elektrischen Ströme sind nicht bei allen Combinationen proportional den entsprechenden elektromotorischen Kräften.

Digitized by Google

IX. *Studien über die Eigenschaften der Bilder photographischer Linsen;* *von Dr. Hermann Vogel.*

Die Bilder photographischer Linsen zeigen gegenüber den Bildern der Mikroskop- und Teleskoplinsen gewisse Eigenthümlichkeiten: der photographische Apparat wird nur ausnahmweise in so grofser, respective so kleiner Entfernung vom Object angewendet, wie das Mikroskop respective das Teleskop, seine Distanz ist eine *mittlere*, dagegen ist sein *Gesichtsfeld* ein bedeutend gröfseres als das der Teleskoplinsen, es beträgt bei Portraitobjectiven mindestens 30° und geht bei den Landschaftsobjectiven wie das Pantoskop bis zu 90° und darüber; hiezu tritt noch bei Portraitobjectiven eine aufserordentliche *grofse* Oeffnung bei *kurzer* Brennweite, um möglichste Lichtstärke zu erzielen. Es giebt Portraitobjective, in welcher das Verhältnifs von Oeffnung (Linsendurchmesser) zur Brennweite nicht gröfser ist wie $1 : 2\frac{1}{2}$.

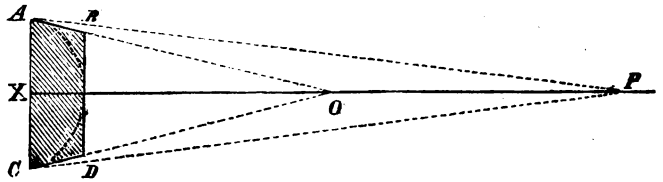
Diese drei Momente — *Distanz*, *Gesichtsfeld* und *Oeffnung* — üben nun einen eigenthümlichen Einfluſs auf den Charakter der Bilder aus: sie geben solche, wenn das Instrument so construirt ist, dafs es — und dafs ist gewöhnlich das Ziel der Optiker — eine absolut richtige Centralprojection liefert, bei der alle Haupt-Strahlen theoretisch als sich in einem Punkte kreuzend angenommen werden können.

Gewisse Abnormitäten in der Zeichnnng, die das Bild geradezu *unwahr* erscheinen lassen und deren Kenntnifs um so wichtiger seyn dürfte, als die Photographie als Beobachtungshülfsmittel in der Naturwissenschaft und als Verfahren zur bildlichen Wiedergabe aller nur denkbaren Natur- und Kunstproducte von Tag zu Tag höhere Bedeutung erlangt und der Glaube an ihre *Unfehlbarkeit* ein ganz allgemein verbreiteter ist.

Digitized by Google

I. Distanzwirkungen.

Es ist eine seit Anfang der Photographie bekannte *Thatsache*, dafs bei Portraitphotographien nach dem Apparat hinausgestreckte Hände oder Füfse übertrieben grofs oder breit erscheinen, und man hat aus dieser Thatsache den Schlufs gezogen, dafs Portraitfiguren in *kurzer Distanz* aufgenommen, leicht zu breit würden. Die Ansicht findet man bei Fachphotographen und Optikern ganz allgemein verbreitet. Das Irrthümliche derselben ist leicht nachzuweisen.



Es sey *ABCD* der *Grundrifs* eines vierkantigen Körpers, einer Säule mit *schiefen* Seitenflächen. Man betrachte diese von zwei verschiedenen Standpunkten *O* und *P* mit *einem* Auge. Beide Standpunkte liegen genau auf derselben Seite in derselben Richtung; dennoch wird die Ansicht, welche die Säule von beiden aus darbietet, sehr erheblich verschieden seyn.

O liegt gerade in der Richtung der Seitenflächen selbst; diese erscheinen demnach hier so sehr verkürzt, dafs sie sich nur noch als Linie markiren, d. h. als *Fläche* von *O* aus *überhaupt* nicht mehr sichtbar sind.

Anders ist es in der *doppelten Entfernung P*. Hier treten die Seitenflächen *deutlich sichtbar hervor*.

Aehnliches wird das Bild *Camera obscura* zeigen.

Photographire ich die Säule von *O* aus, so sehe ich auf dem Bilde von den Seitenflächen *nichts*, wenn ich auch ihre ganze Länge überschaue; photographire ich sie von *P* aus, so sehe ich dieselben und in Folge dessen erscheint das Bild verhältnifsmäfsig *breiter*.

Jetzt denke man sich, an Stelle des Körpers *ABCD* sey ein *menschlicher Kopf*, die Seitenflächen seyen die Backen (das Ganze von *oben* gesehen gedacht). Es ist leicht

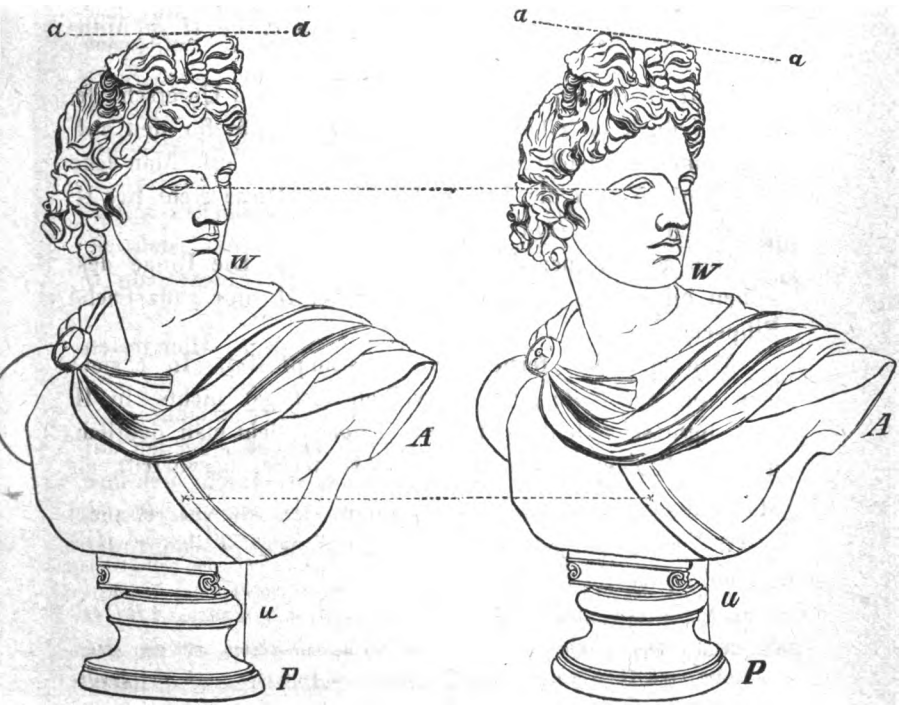
Digitized by Google

einzusehen, dafs hier bei der Aufnahme vom nahen und fernen Standpunkte *ähnliche* Verhältnisse eintreten werden; vom nahen Standpunkte aus ist ein Theil der Seitenwangen nicht sichtbar, die Figur erscheint *schmäler*; von der Ferne aufgenommen treten die Seitenwangen hervor, der Kopf wird dadurch *breiter*.

Nehme ich demnach z. B. mit zwei Apparaten von *kurzem* und *langem* Focus genau von derselben Seite, aber in *verschiedener Distanz* zwei Bilder desselben Gegenstandes in gleicher Gröfse auf, so wird das mit kurzer Distanz aufgenommene *schlanker erscheinen*, das mit *langer Distanz* aufgenommene *breiter*.

Als Nachweis der Richtigkeit dieser Folgerung gebe ich beifolgende Illustrationen.

II. I.



Digitized by Google

Es sind zwei Aufnahmen eines Appollokopfes [1]), an genau derselben Seite. Die Büste wurde *genau senkrecht* aufgestellt, der Apparat ebenfalls, und die *Richtungslinie* wurde auf das Sorgfältigste abvisirt. Das eine, Bild I., ist mit einem kleinen Patent-Dallmeyer Object in 47 Zoll Entfernung, das zweite, Bild II., mit einem Steinheil Aplanat in 112 Zoll Entfernung aufgenommen.

Der Unterschied springt in die Augen. Die ganze Gestallt erscheint in I. schmäler, *schlanker*, die Brust beinahe schwächlich; dagegen erscheint dasselbe Modell in II. grofswangiger, untersetzter. Dafs diese Schlankheit keineswegs Augentäuschung ist, geht am allerbesten aus Messungen hervor [2]).

Die Entfernung zwischen dem Auge und dem durch Kreuz markirten Brustpunkt sind an beiden Köpfen genau gleich. Die gröfste Brustbreite (mit Zurechnung der beiden Armstumpfe) beträgt aber bei I. 56 Millimeter, bei II. 59 Millimeter.

Ganz abgesehen von diesem handgreiflichen Unterschiede, treten jedoch im Charakter der beiden Köpfe für den aufmerksamen Beobachter auffällige Differenzen auf. Man lege eine Linie *a a* an die Frisur der Figur. Diese steht bei II. horizontal, bei I. *fällt sie links.*

Man sehe ferner das *Postament P* an. Die Ringe desselben bilden bei I. stark geneigte, bei II. nur ganz flache Ellipsen.

Man betrachte ferner den Armstumpf *A A*. In I. sieht man von der *Seitenfläche* desselben fast gar nichts, in II. tritt diese sehr deutlich hervor. Ebenso sieht man deutlich, dafs das Rückenpostament bei *u* in II. weiter hervortritt, als

1) Beide wurden, um der treuen Wiedergabe sicher zu seyn, nach einem von Hrn. Grüne erfundenen Verfahren *photoxylographisch* auf *Holz* übertragen. Die Reproduction macht freilich *nicht* den effectvollen Eindruck des Originals. Sie ist jedoch dem *aufmerksamen* Beschauer genügend verständlich.

2) In der *Originalphotographie*, wo die beiden Büsten sich von einem *schwarzen* Hintergrunde abheben, tritt diese Differenz noch viel *greller* hervor.

Digitized by Google

in I. Der Kopf steckt bei II. *mehr zwischen den Schultern* (man sehe den Halswinkel bei *W*), bei I. hebt er sich mehr heraus; die ganze Gestalt erscheint daher in I. den Kopf mehr in die Höhe zu recken. Bei II. erscheint der Kopf beinah etwas nach vorn geneigt. Und doch stand die Figur unbeweglich, die angewendeten Linsen *waren frei von Verzeichnung*, Sehrichtung und Höhe waren bei beiden genau dieselben, nichts war verschieden als die *Distanz*.

Ich habe neben diesen beiden Köpfen noch zwei andere unter genau gleichen Verhältnissen in 60 und 86 Zoll Entfernung gemacht, und legt man die so gewonnenen vier Köpfe neben einander, so sieht man, wie mit *wachsender Entfernung* die Gestalt dicker, voller, gedrungener wird, wie die Frisur sich mehr und mehr senkt, die Ellipsen des Postaments flacher und flacher werden, die Brust an Breite zunimmt und die Armstumpfe heraustreten.

Diese Differenzen treten sogar auf, wenn man bei Aufnahme desselben Kopfes in *verschiedener* Entfernung *denselben* Apparat anwendet.

Ich nahm den Apollokopf mit einer Dallmeyer-Linse in 5 und 10 Fufs Entfernung auf. Das letztere Bild wird natürlich nur halb so grofs als das erstere. Unterschiede in der *Zeichnung* waren bei der Kleinheit *nicht* merkbar, wurden aber augenblicklich sichtbar, wenn man die kleinen Bildchen vergröfserte, und dann traten zwischen den beiden Bildern genau dieselben Unterschiede auf, wie oben bei unsern Illustrationen.

So sehen wir also bei *verschiedener Distanz merklich verschiedene* Ansichten desselben Objects entstehen.

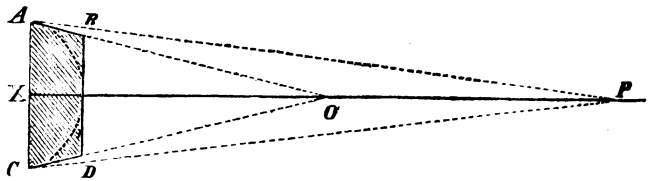
Nun kommt man leicht zu der Frage, welche Distanz ist die beste? welche giebt das richtige Bild?

Das richtet sich nach der Natur der Gegenstände. Im Allgemeinen empfehlen die Maler für Zeichnung eines Objectes eine Distanz, die *mindestens* gleich ist der doppelten Länge oder Höhe desselben. Für einen 5 Fufs hohen Menschen demnach circa 10 Fufs Abstand; für ein Brustbild (halbe Körperlänge) circa 5 Fufs.

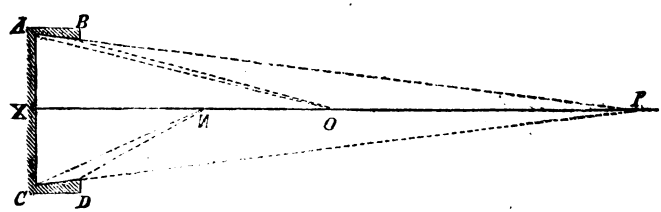
Digitized by Google

Ganz anders sind natürlich die Verhältnisse für kleinere Objecte, seyen es Pflanzen, anatomische Präparate, physikalische oder chemische Apparate. Solche Gegenstände die man schon ihrer kleineren Dimensionen wegen nur aus *kurzer Distanz* anzusehen gewöhnt ist, machen in der Photographie einen ganz fremdartigen Eindruck, wenn sie, wie es nur zu häufig geschieht, aus *weiter* Distanz aufgenommen werden, und eine solche ist nur dann anzurathen, wenn durch dieselbe ein gröfserer Ueberblick der Details ermöglicht wird.

Oben zeigte ich an der Figur des Grundrisses einer Säule mit schiefen Wänden (siehe S. 452), wie das Bild mit der Entfernung *breiter* wird. Dies ist nun keineswegs bei allen Körpern der Fall, ganz anders verhält sich z. B. ein *hohler Raum.*



Man denke sich einen *hohlen Kasten A B C D* mit schiefen Wänden, wie die folgende Figur im *Grundrifs* zeigt. Aus der Ferne von *P* aus gesehen, wird man von dessen Seitenwänden *nichts* bemerken, von *O* aus dagegen sind die Seitenwände deutlich sichtbar. Nimmt man demnach von diesem Kasten zwei Bilder auf, so wird das aus der Ferne aufgenommene *schmäler* erscheinen, das aus der Nähe aufgenommene breiter.



Digitized by Google

Ebenso ist es klar, dafs, je näher ich einem solchen Hohlraum komme, desto *breiter* die Seitenwände erscheinen werden.

Die Sache verhält sich demnach bei Hohlräumen umgekehrt wie bei erhabenen Körpern. Letztere werden breiter mit der Entfernung, erstere schmäler, vorausgesetzt, dafs die betreffenden Körper die *Mitte* des Bildfeldes einnehmen.

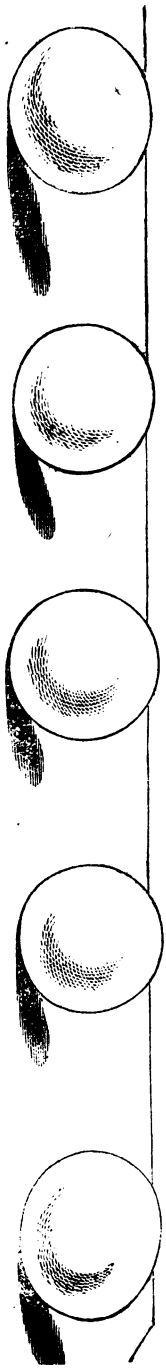
Nun finden sich aber in jeder Figur Hohlräume neben Erhabenheiten, z. B. bei den Apollofiguren. Die Stirn tritt vor, die Augenhöhlen sind vertieft, die Nase tritt *wieder* vor, ebenso das Kinn, dann folgt die Halsvertiefung, endlich wieder die hervortretende Brust. Wenn man sich demnach von solcher Figur entfernt, so werden die erhabenen Theile breiter werden, die vertieften zusammenschrumpfen und diese nach entgegengesetzten Richtungen vorgehenden Veränderungen sind es eben, die das Auge durch *Contrast*wirkung selbst dann noch empfindet, wenn die Verziehungen selbst auch nur unbedeutend sind. Wir würden eine leise Verbreiterung irgend eines Theiles vielleicht gar nicht merken, wenn nicht unmittelbar daneben eine Verschmälerung eines anderen einträte.

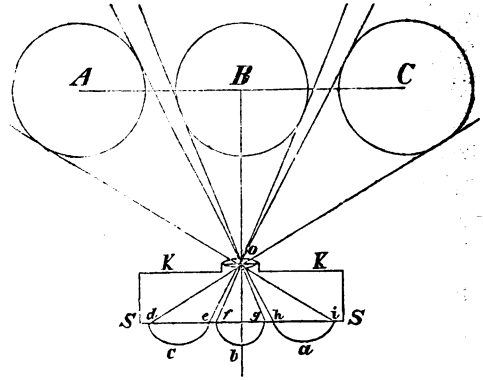
II. Wirkungen des Gesichtswinkels.

Man denke sich drei Kugeln im Grundrifs *A B C* vor einer Camera mit der Linse *O* und der Bildtafel (matte Scheibe) *S S*. Jede Kugel sendet einen Strahlen*kegel* auf das optische Centrum *o* der Linse. Die Durchschnitte dieser Strahlenkegel mit der Bildtafel *S S*, nämlich *f g*, *h i*, *d e* geben die *Bilder* der Kugeln *A B C*. Diese Durchschnittsfiguren sind *kreisförmig*, wenn die Kegelaxe senkrecht zur Bildebene steht, aber *elliptisch*, wenn sie schief steht.

Photographirt man demnach eine Reihe Kugeln, so wird nur die in der Mitte des Gesichtsfeldes befindliche kreisförmig erscheinen, alle übrigen elliptisch *und zwar um so stärker*, je gröfser *die Neigung der Strahlen zur Bildebene* d. h. je gröfser das *Gesichtsfeld* ist.

Digitized by Google





Ich gebe beifolgend die photographische Reproduction von fünf solchen Kugeln *A B C D E.* Perspectivische Abnormitäten wie diese ereignen sich in der photographischen Praxis sehr häufig. Bekannt sind z. B. die Bilder der mit sehr enger Distanz aufgenommenen Berliner Synagoge, bei welcher die Kuppeln der Seitenthürme in ähnlicher Weise langgezogen und gegen einander geneigt erscheinen, wie die seitlich liegenden Kugeln in unsern Bildern.

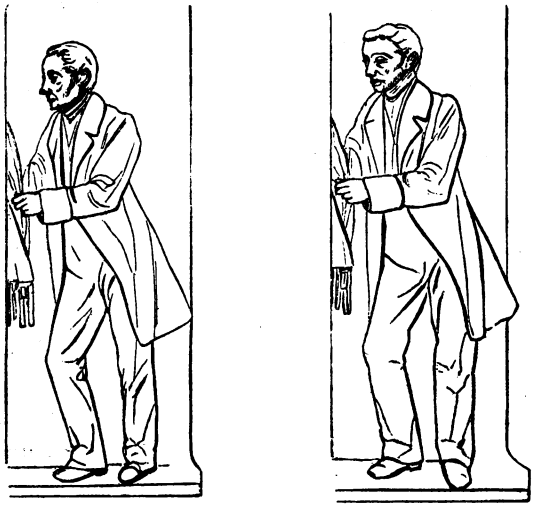
In sehr augenfälliger Weise sah ich ähnliche Fehler in einer Aufnahme eines Schlosses, vor dem eine Reihe Statuen standen. Diese letzteren erschienen immer breiter und dicker, je mehr sie sich dem Rande näherten, und Aehnliches wird man häufig bemerken, wenn man mit *enger Distanz* und *grofsem Gesichtswinkel* unter gleichen Verhältnissen aufnimmt.

Ich nahm das bekannte Relief des Beuthdenkmals mit zwei *correct zeich-*

Digitized by Google

nenden Linsen verschiedener Brennweite in $3\frac{3}{4}$ und $8\frac{3}{4}$ Fufs Entfernung auf und erhielt so zwei Bilder in gleicher Gröfse, aber mit ganz verschiedenen *Randfiguren.* Bei dem einen Bilde in weiter Distanz gefertigt, Fig. I, erschienen die Randfiguren *mehr* Profil, bei dem andern, Fig. II, waren sie *förmlich herumgedreht* und in die Breite gezogen, der Kopf sah fast wie ein Wasserkopf aus, die Füfse standen mehr auswärts. (Die beifolgenden Photoxylographien stellen die eine Randfigur aus beiden Bildern dar.)

I. II.



Fehler wie diese zeigen sich nun am auffallendsten bei Architectur- und Landschaftsaufnahmen, wenn der Winkel sehr grofs ist. Um zu wissen, in wie weit sie von Nachtheil sind, bestimmte ich bei den oben gegebenen Kugelaufnahmen das Gesichtsfeld. Dasselbe beträgt für die beiden *innern* Kugeln *B* und *D*, welche schon eine leise Verzerrung merken lassen, 35°; für die beiden äufsern *A* und *E*, welche ganz auffallend verzogen sind, $64\frac{1}{2}$°. *Man sieht, dafs diese Winkel durchaus nicht übertrieben grofs sind.*

Solche Gesichtswinkel kommen schon öfter bei Gruppenaufnahmen vor und es resultiren als Folge davon *Rand-*

Digitized by Google

figuren mit auffallend dicken Köpfen. Interessant ist es, dafs die Wirkungen des Gesichtswinkels den Wirkungen der Distanz gleichsam entgegengesetzt sind. *Nähere* ich mich mit dem photographischen Instrument einer Gruppe, so werden die Figuren in der Mitte des Bildfeldes *schlanker* (s. o. Distanzwirkungen), die am Rande *breiter*.

X. *Ueber die Lichtgeschwindigkeit im Quarze; von Victor von Lang.*

(Auszug aus d. Sitzungsb. d. Wien. Acad. Bd. LX; vom Hrn. Verf. übersandt.)

Die Geschwindigkeit einer ebenen Lichtwelle in einem gewöhnlichen einaxigen Krystalle ist gegeben durch die Gleichung

$$(a^2 - q^2)(a^2 \cos \varrho^2 + c^2 \sin \varrho^2 - q^2) = 0 \quad \ldots \quad (1)$$

worin ϱ den Winkel bedeutet, welchen die Normale der Lichtwelle mit der optischen Axe des Krystalles bildet. Nennen wir n den Brechungsquotienten der Welle für diese Richtung, so giebt Gleichung (1) durch Division mit der Geschwindigkeit V des Lichtes in Luft

$$\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{n^2}\right)\left(\frac{\cos \varrho^2}{\omega^2} + \frac{\sin \varrho^2}{\varepsilon^2} - \frac{1}{n^2}\right) = 0 \quad \ldots \quad (2)$$

worin jetzt $\omega = \frac{V}{a}$ den ordentlichen, $\varepsilon = \frac{V}{c}$ aber den aufserordentlichen Brechungsquotienten bedeutet. Die Gleichung (2) ist nämlich in Bezug auf $\frac{1}{n^2}$ vom zweiten Grade und es giebt daher zwei Wellen, eine ordentliche mit dem constanten Brechungsquotienten

$$n = \omega \quad \ldots \quad (3)$$

und eine aufserordentliche Welle, deren Brechungsquotient gegeben ist durch

Digitized by Google

$$\frac{1}{n'^2} = \frac{\cos\varrho^2}{\omega^2} + \frac{\sin\varrho^2}{\varepsilon} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Der aufserordentliche Brechungsquotient schwankt also zwischen den beiden Werthen ω und ε, indem er den ersteren Werth für die Richtung der optischen Axe annimmt, nach welcher Richtung somit keine Dopelbrechung stattfindet.

Das eben Gesagte gilt aber nicht mehr für einaxige Krystalle, welche die Erscheinungen der Circular-Polarisation zeigen. Solche Krystalle, wie z. B. der Quarz, lassen längs ihrer optischen Axe zwei Wellen hindurch, die verschiedene Geschwindigkeit haben; sie zeigen also auch nach der Axe doppeltbrechende Eigenschaften.

Man hat diefs dadurch zu erklären versucht, dafs man der Constante ω in Gleichung (3) einen andern Werth beigelegt hat, wie in Gleichung (4); man erhält dann allerdings längs der Axe zwei Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit, und hat für andere Richtungen noch immer eine Welle mit constanter Geschwindigkeit und eine Welle, deren Geschwindigkeit wie der Radius einer Ellipse variirt.

Diese Annahme ist jedoch nicht richtig, und man hat vielmehr zufolge von Differentialgleichungen, welche ich in Poggendorff's Annal. Bd. 119, 1863 mittheilte, für circular polarisirende Krystalle den rechten Theil der Gleichung (1) durch eine Gröfse zu ersetzen, die nur senkrecht zur Axe, also für $\varrho = 90^0$ verschwindet, wozu genügt, dafs sie mit $\cos\varrho$ multiplicirt ist. In der That wird diese Gleichung

$$(a^2 - q^2)(a^2\cos\varrho^2 + c^2\sin\varrho^2 - q^2) = q^2 f^2 \cos\varrho^4 \quad . (5)$$

wobei beide Theile homogen sind, wie man leicht einsieht, wenn man zu den von ϱ freien Gliedern sich den Factor $\cos 0^2$ dazu denkt.

Durch f ist eine neue Constante bezeichnet, welche eben für die Circular-Polarisation charakteristisch ist, da Gleichung (5) in die Gleichung (1) übergeht, sobald wir $f = 0$ setzen. Nennen wir φ das Verhältnifs von V zu f, so giebt die letzte Gleichung

$$\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{n^2}\right)\left(\frac{\cos\varrho^2}{\omega^2} - \frac{\sin\varrho^2}{\varepsilon^2} - \frac{1}{n^2}\right) = \frac{\cos\varrho^4}{\varphi^2 n^2} \quad \ldots\ldots (6)$$

Digitized by Google

welche Gleichung mit Bezug auf $\frac{1}{n^2}$ noch immer vom zweiten Grade ist. Es hat daher auch keine Schwierigkeit, die Brechungsquotienten der beiden Wellen in diesem Falle zu entwickeln; man kann aber hierbei das n^2 im rechten Theile der letzten Gleichung als constant betrachten, da ja das ganze Glied, wie die Erfahrung lehrt, sehr klein ist und mit wachsendem ϱ rasch abnimmt. Da nun dieſs Glied hauptsächlich für $\varrho = 0$ Bedeutung hat und in diesem Falle n nahezu gleich ω wird, so kann man im zweiten Theile der letzten Gleichung einfach $n = \omega$ setzen. Schreiben wir dann noch zur Abkürzung

$$\chi^2 = \varphi\omega \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

wo χ also eine constante Gröfse ist, so wird die letzte Gleichung

$$\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{n^2}\right)\left(\frac{\cos\varrho^2}{\omega^2} + \frac{\sin\varrho^2}{\varepsilon^2} - \frac{1}{n^2}\right) = \frac{\cos\varrho^4}{\chi^4} \ldots\ldots (8)$$

welche nach $\frac{1}{n^2}$ aufgelöst, hierfür giebt

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\varepsilon^2}\right)\sin\varrho^2 + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\varepsilon^2}\right)\sin\varrho^4 + \frac{\cos\varrho^4}{\chi^4}} \quad (9)$$

Das obere Zeichen entspricht hier der ordentlichen Welle, das unter der aufserordentlichen, wenn wir diese Bezeichnung auch jetzt noch beibehalten, wo es wenigstens in der Nähe der Axe eigentlich keine ordentliche Welle mit constanter Geschwindigkeit mehr giebt.

Mit Hülfe der Gleichung (9) kann man die Differenz der Brechungsquotienten der beiden Wellen für jede beliebige Richtung ϱ bestimmen. Die betreffende Gleichung wurde schon von Cauchy ohne Ableitung veröffentlicht und ihre Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Jamin durch sorgfältige Versuche am Quarze nachgewiesen. Von dieser Differenz hängt nämlich der Gangunterschied der beiden Wellen ab, welcher von Jamin mit Hülfe des von ihm wesentlich vervollkommneten Compensators bestimmt wurde. Hiedurch ist wohl schon ein grofser Beweis dafür gegeben,

Digitized by Google

dafs die Gleichung (9) wirklich die Erscheinung der Natur darstellt.

Im Nachfolgenden habe ich nun eine directe Bestätigung der Formel (9) versucht, indem ich die Brechungsquotienten im Quarze für verschiedene Werthe von ϱ gemessen habe. Ursprünglich hatte ich diese Versuche schon vor Jahren mit der Absicht begonnen, wenigstens experimentell etwas über die Aenderung der Brechungsquotienten in der Nähe der Axe zu erfahren, da theoretisch nur jene Formel für deren Differenz bekannt war. Nachdem es mir jedoch gelungen war, die allgemeinen Differentialgleichungen für die Lichtbewegung in circular polarisirenden einaxigen Medien aufzufinden und daraus die Formel (9) für die Geschwindigkeit der beiden Wellen abzuleiten, handelte es sich nur mehr darum, diese Formel auch zu verificiren.

Ich benutzte dazu ein Quarzprisma, dessen beide Seiten nahezu gleich geneigt zur optischen Axe sind. Die Höhe des ganzen Prisma beträgt 39^{mm}. Die Breite der brechenden Fläche 8^{mm}. Letztere Flächen erwiesen sich aber bei starker Vergröfserung nicht eben genug; ich liefs diese Flächen daher von Hrn. Steinheil erst eben schleifen, was derselbe auch in ausgezeichneter Weise ausführte.

Zur Winkelmessung diente der Horizontalkreis eines geodätischen Repetitionstheodoliten. Um den Kreis zu dem gedachten Zwecke benutzen zu können, wurde mit dem aufserhalb befindlichen Limbus ein Beobachtungs-Fernrohr, dagegen mit dem Dreifufse des Instrumentes ein Collimator verbunden. Letzterer enthält wie das Fernrohr eine achromatische Objectivlinse von 25^{mm} Durchmesser und 170^{mm} Brennweite, in deren Brennpunkt sich ein Fadenkreuz befindet, das von aufsen noch durch ein mattes Glas geschützt ist. Das Fernrohr vergröfsert ungefähr 11mal. Die Axe der Alhidade, welche durch die des Limbus hindurch geht, wurde an ihrem unteren Ende mit einer Klemmvorrichtung versehen, welche gestattet die Alhidade gegen den Dreifufs fest zu stellen; eine schon vorhandene Klemme gestattet dasselbe für das Beobachtungsfernrohr. Beide Klemmen

Digitized by Google

sind mit Mikrometerschrauben versehen. Oben trägt die Axe der Alhidade ein kleines Tischchen, welches mittelst einer Klemmschraube höher und niedriger gestellt werden kann; dann aber ist auf diesem Tischchen eine Platte angebracht die auf einem fixen Punkt und auf zwei Stellschrauben ruht, wodurch das auf die Platte gestellte Prisma mit seiner Kante parallel der Drehungsaxe gemacht werden kann.

Der Limbus, welcher 12 Zoll Durchmesser hat, ist von 5 zu 5 Minuten getheilt; die vier Nonien der Alhidade sind offenbar mit der Absicht verfertigt, dafs 75 Theilstriche derselben gleich 74 Strichen des Limbus seyen, so dafs man am Nonius 4 Secunden ablesen könnte. Dies ist aber nicht genau der Fall, sondern man mufs, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, die Ablesung am Nonius statt mit 4 mit 3,93344 multipliciren, um die richtige Anzahl von Secunden zu erhalten.

Die mit diesem Instrumente angestellten Beobachtungen zerfallen in zwei Classen, in solche, die angestellt wurden, um die Gröfse des Prismenwinkels zu finden und in solche, welche für verschiedene Einfallswinkel, die Ablenkung des Lichtes gaben.

Bestimmung des brechenden Winkels.

Da die Seiten des benutzten Prisma nicht parallel der optischen Axe sind, so ist der Winkel desselben abhängig von der Temperatur, und es ist daher nicht nur bei der Bestimmung des brechenden Winkels selbst, sondern auch bei der Messung der Ablenkung des Lichtes die Temperatur zu berücksichtigen.

Hiezu genügt es nicht die Temperatur bei jeder Messung zu notiren, da ein solches Quarzprisma bei der Aenderung der Zimmertemperatur sicherlich Stunden braucht, um die geänderte Temperatur anzunehmen. Es bleibt daher nur übrig, die Temperatur des Zimmers selbst möglichst constant zu erhalten. Zu dem Zwecke wurden für's Erste die Beobachtungen nur bei Tag gemacht, um zur Ablesung keiner künstlichen Lichtquelle zu bedürfen, welche die Temperatur

Digitized by Google

des Zimmers beeinflussen würde. Dann wurden die Läden des Zimmers immer geschlossen gehalten und nur geöffnet, wenn es sich eben um die Ablesung handelte. So gelang es die Temperatur durch eine Reihe trüber Tage im Monat Juni dieses Jahres fast bis auf Zehntelgrade constant auf 16° R. zu erhalten; als später heitere Tage kamen, stieg die Temperatur des Zimmers, welches für einige Stunden der Sonne ausgesetzt ist. Diese Tage wurden benutzt, um den brechenden Winkel auch bei etwas höherer Temperaur zu bestimmen und so die Aenderungen desselben in der Nähe von 16° genauer angeben zu können. Bei den Anfangs October angestellten Versuchen konnte die Zimmertemparatur nur dadurch auf nahezu 16° erhalten werden, dafs eine Gasflamme Tag und Nacht brennen gelassen wurde. Diese Methode erwies sich aber als ganz zweckmäfsig, um die Zimmertemperatur constant zu erhalten, besonders wenn man nicht die Mühe scheut, zu verschiedenen Zeiten den Gaszutritt nach dem Stande der Temperatur zu reguliren.

Die Messungen des brechenden Winkels geschah nun auf folgende Art. Das Beobachtungs-Fernrohr wurde entweder links oder rechts unter einen Winkel von beiläufig 90° gegen den Collimator festgestellt, das Fadenkreuz des letzteren aber durch eine Linse beleuchtet, welche Licht von einer Oeffnung im gegenüber liegenden Fensterladen erhielt. Es versteht sich, dafs das Fernrohr auf unendlich eingestellt und seine Axe mit Hülfe einer planparallelen Glasplatte senkrecht zur Drehungsaxe gerichtet wurde. Es ist dann leicht, auch das Fadenkreuz des Collimator in den Brennpunkt seines Objectives zu bringen und die Axe des Collimators senkrecht zur Drehungsaxe zu machen. Nachdem das Quarzprisma mit Wachs auf dem Tischchen befestigt war, wurden seine beiden Seiten ebenfalls parallel der Drehungsaxe gemacht, indem man abwechselnd für beide Flächen das Spiegelbild des Collimator-Fadenkreuzes mit dem im Fernrohr durch die Stellschrauben des Tischens zur Coïncidenz brachte. Ist dies geschehen, so besteht die Messung darin, dafs man diese Uebereinstimmung der Fadenkreuze

Digitized by Google

für beide Flächen nacheinander mit Hülfe der Alhidaden-Mikrometerschraube bewerkstelligt. Die Differenz der Ablesungen in beiden Stellungen giebt das Supplement des brechenden Winkels.

Um aber die Reductionszahl für die Ablesungen der Nonien zu finden, wurde folgender Weg eingeschlagen. Da das Supplement des brechenden Winkels beiläufig 110° 6′ 44″ beträgt, so ist die Differenz für die beiden Stellungen des Nullpunktes eines Nonius entweder 110° 5′ oder 110° 10′. Im ersten Falle ist noch die Differenz D der Nonius-Ablesungen am Limbus hinzu zu addiren, im zweiten Falle ist die Differenz D' der Angaben des Nonius zu subtrahiren. Natürlich ist in beiden Fällen die Differenz der Nonius-Ablesungen erst mit der Reductionszahl K zu multipliciren; man hat daher die Gleichung

$$110^\circ\ 5' + KD = 110^\circ\ 10' - KD'$$

woraus

$$K = \frac{300''}{D + D'}$$

folgt. Es kommt also nur darauf an, die Stellung des Prisma so zu wählen, dafs einmal die Differenz der Ablesungen des Nonius positiv, das andere Mal negativ werde. Man braucht zu diesem Zwecke nur einmal die erste Fläche so zu stellen, dafs bei der richtigen Einstellung die Ablesung am Anfange des Nonius stattfindet, dann bei einer zweiten Winkelmessung bringt man die zweite Fläche in eine eben solche Position.

Ordnet man die Mittel der angestellten Beobachtungen nach der Temperatur, so erhält man folgende Uebersicht:

t	D	D'
16,2	26,25	50,50
	26,33	50,32
	27,14	49,98
		49,65
		49,56
16,3	26,79	49,69

Digitized by Google

t	D	D'
16,7	26,38	49,88
	27,65	49,19
17,2	26,88	48,26
	27,17	48,01
18,8	27,71	48,81
	27,75	48,71
	28,96	48,09
19,2	27,67	48,25
20,0	28,33	47,79
20,5	28,13	47,42
	28,38	48,38
20,7	29,06	48,00.

Aus diesen Beobachtungen wurden zunächst vier Normalbeobachtungen gebildet, indem aus solchen Beobachtungen, die sich nur wenig in der Temperatur unterschieden, das Mittel genommen wurde. Faſst man nun die Beobachtungen so zusammen, wie es durch die Klammern in der Uebersicht angegeben ist, so erhält man folgendes System zusammengehöriger Werthe:

t	D	D'
16,22	26,63	49,95
16,95	27,02	48,91
18,90	28,02	48,17
20,43	28,48	47,90.

Betrachtet man D und D' als lineare Functionen der Temperatur, also von der Form

$$A + Bt$$

und berechnet die Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den vorstehenden Normalbeobachtungen, so wird

$$D' = 56{,}834 - 0{,}4470\, t$$
$$D = 19{,}435 + 0{,}4470\, t.$$

Diese Formeln geben aber

t	D	D' gerechnet
16,22	26,69	49,58
16,95	27,02	49,16
18,90	27,89	48,39
20,43	28,57	47,70.

Digitized by Google

Das Resultat der Rechnung ist auch insofern befriedigend, als der Factor von t in beiden Formeln bis auf vier Decimalstellen gleich wird, indem nur so die Länge der Nonien, welche durch die Summe von D und D' repräsentirt wird, für jede Temperatur gleich ausfällt. Man hat für diese Summe

$$D + D' = 76{,}269$$

und folglich für die Reductionszahl der Nonien auf Secunden

$$K = \frac{300}{76{,}269} = 3{,}93344.$$

Für das Supplement des brechenden Winkels erhält man jetzt

$$110^0\,10' - 3{,}9334\,(56{,}834 - 0{,}447\,t)$$

für den Winkel selbst aber

$$A = 69^0\,53'\,43'',553 - 1'',7583\,t.$$

Da die Neigungen der beiden Prismenflächen zur morphologischen Axe des Quarzes wenigstens nahezu bekannt sind, so läfst sich leicht aus der Aenderung des Prismenwinkels durch die Temperatur die Aenderung berechnen, welche das Längenverhältnifs zweier Linien erfährt, die beziehungsweise senkrecht und parallel der optischen Axe sind; da nämlich jede Seite zur Axe gleich geneigt ist, so bildet sie mit derselben einen Winkel gleich $90^0 - \frac{A}{2}$, so dafs, wenn wir

$$a = c\,\cot\left(90^0 - \frac{A}{2}\right) = c\,\tan\frac{A}{2}$$

setzen, die Linie a parallel der Axe, c jedoch senkrecht dazu ist. Für das Verhältnifs dieser zwei Linien haben wir somit

$$\frac{a}{c} = \tan\,(39^0\,56'\,51'',78 - 0'',87915\,t)$$

hieraus erhält man für $t = 0^0$

$$\frac{a}{c} = \tan\,39^0\,56'\,51'',78 = 0{,}8375412$$

für $t = 80^0$ R. aber

$$\frac{a}{c} = \tan\,39^0\,55'\,41'',23 = 0{,}8369684.$$

Digitized by Google

Die absolute Aenderung des Verhältnisses $\frac{a}{c}$ für einen Temperaturunterschied von 80° R. oder 100° C. beträgt somit — 0,0005728, die relative daher

$$-\frac{0{,}0005728}{0{,}8375412} = -0{,}0006839.$$

Nach den Messungen von Pfaff, welcher die lineare Ausdehnung des Quarzes parallel und senkrecht zur Axe direct bestimmte, hat man für die letzte Gröfse

$$\left(\frac{1{,}0008073}{1{,}0015147} - 1\right) = -0{,}0007063$$

während nach Fizeau's Messungen die Gröfse gleich

$$\left(\frac{1{,}000781}{1{,}001419} - 1\right) = -0{,}0006303$$

ist. Die Uebereinstimmung der von mir gefundenen Zahl mit den Zahlen von Pfaff und Fizeau ist gewifs sehr befriedigend, zumal meine Beobachtungen sich nur auf ein Temperatur-Intervall von 4°5 R. erstrecken.

Messung der Ablenkung bei verschiedenen Einfallswinkeln.

Das Prisma blieb bei diesen Versuchen in derselben Stellung wie bei den vorhergehenden, auch wurde immer dieselbe Fläche als Einfallsfläche benutzt. Die Beleuchtung des Fadenkreuzes geschah in diesem Falle durch eine nicht leuchtende Gasflamme, in welche Chlornatrium gehalten wurde. Auf diese Weise bestand das durch das Prisma entworfene Spectrum nur aus einer homogenen Lichtscheibe mit einem Fadenkreuze, welches das Bild des Collimator-Fadenkreuzes mit seiner Blendung ist. Auf diese Weise läfst sich die Ablenkung viel schärfer beobachten als mit einer homogenen beleuchteten Spalte, welche letztere Methode auch noch viel unbequemer ist, da man das schmale Bild der Spalte viel schwerer mit dem Fernrohr findet, als das der breiten Blendung. Natürlich geht aber die von mir befolgte Methode nur bei homogener Beleuchtung.

Im Spectrum erschien der Verticalfaden des Kreuzes doppelt, entsprechend der ordentlichen und der aufserordent-

Digitized by Google

lichen Welle. Für die Intensität dieser beiden Fadenbilder ist der Umstand hinderlich, dafs die Lichtscheiben für die ordentliche und aufserordentliche Welle sich fast ganz decken. Dadurch ist an der Selle des Fadenbildes der ordentlichen Welle Licht von der aufserordentlichen Welle und umgekehrt. Es ist also zweckmäfsig immer eine Welle wegzubringen, um das Fadenbild der anderen dunkler zu haben. Zu dem Zwecke wurde zwischen die Flamme und den Collimator ein Nicol'sches Prisma und ein Viertel Undulations-Glimmerplättchen gestellt, dessen Hauptschnitte unter 45° gegen die Hauptschnitte des Nicol's standen. Auf diese Weise gelangt nur circular polarisirtes Licht in den Collimator, und es erscheint im Spectrum nur eine Welle und das ihr entsprechende Fadenbild. Man braucht dann das Glimmerplättchen nur um 90° zu drehen, so wird das auffallende Licht im entgegengesetzten Sinne circular polarisirt und die andere Welle verschwindet.

Bei der Messung wurde zunächst das Prisma mit der Alhidadenklemme festgestellt, dann das Fernrohr nach einander eingestellt auf das abgelenkte Fadenkreuz der ordentlichen, dann der aufserordentlichen Welle, auf das Fadenkreuz des Collimator und auf das von der Einfallsfläche reflectirte Bild des Colimatorkreuzes. Die Differenzen der zwei ersten Beobachtungen gegen die dritte geben die Ablenkungen D, D' der ordentlichen und der aufserordentlichen Welle, während die halbe Differenz der dritten und vierten Beobachtung den zugehörigen Einfallswinkel i repräsentirt. Aus diesen Winkeln und aus der Gröfse A der brechenden Kante findet man den Brechungswinkel r, welchen die gebrochene Wellennormale mit dem Loth auf die Einfallsfläche macht, aus der Gleichung

$$\tan\left(\frac{A}{2} - r\right) = \tan\frac{A}{2}\tan\left(i - \frac{A+D}{2}\right)\cot\frac{A+D}{2}$$

für den der Richtung r entsprechenden Brechungsquotienten aber ist dann

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}.$$

Digitized by Google

Die Beobachtungen geschahen bei fünf bestimmten Stellungen des Prisma, abgesehen von den kleinen Aenderungen, welche nach jeder Messung in der Stellung des Prisma gegen den Limbus vorgenommen wurden, um zufällige Fehler der Theilung und ähnliche Einflüsse zu eliminiren. Von diesen fünf Stellungen entspricht eine dem Minimum der Ablenkung, zwei aber den gröfsten Ablenkungen, die sich noch zu beiden Seiten des Minimums beobachten liefsen. Zwischen diesen drei Stellungen wurden noch zwei intermediäre gewählt. Für die beiden extremen Stellungen habe ich die Messung unzählige Male wiederholt, aber immer sehr widersprechende Angaben erhalten. Zuletzt kam ich auf den wahrscheinlichen Grund dieser Erscheinung. Ich hatte nämlich das Prisma so auf das Tischchen befestigt, dafs beim Minimum der Ablenkung das Spectrum möglichst deutlich war und wollte nun das Prisma in dieser Lage befestigt lassen. Allein in den beiden extremen Stellungen gingen dann durch das Prisma nur mehr die Randstrahlen des aus dem Collimator tretenden Lichtes. Ich versah also nach der Kirchhoff'schen Methode die beiden Objective mit Deckel, die in der Mitte einen vertikalen Spalt hatten und befestigte das Prisma so, dafs das Spectrum möglichst gut war. Dann wurden die Deckel wieder fortgenommen und jetzt gaben die Messungen auch für die beiden extremen Fälle ziemlich übereinstimmende Resultate. Die angestellten Beobachtungen zerfallen, wie schon gesagt, in fünf Gruppen, innerhalb welcher kein Zusammenhang zwischen den Brechungsquotienten und den Winkel $\left(\frac{A}{2} - r\right)$ zu entdecken ist, so dafs wir für eine solche Gruppe annehmen können, das Mittel der Brechungsquotienten gehöre auch zu Mittel der Winkel $\left(\frac{A}{2} - r\right)$. Und zwar wollen wir, um für die ordentlichen und aufserordentlichen Brechungsquotienten keine verschiedenen Winkel $\left(\frac{A}{2} - r\right)$ zu erhalten, aus den Winkeln $\left(\frac{A}{2} - r\right)$ zweier zusammengehöriger

Digitized by Google

Brechungsquotienten immer das Mittel nehmen. Die Beobachtungen ergaben aber:

I. Gruppe.

$\frac{A}{2} - r$	n	n'	t
+ 4° 28',3	1,544216	1,544305	16°,5 R.
35,1	219	315	15,9
36,9	204	303	15,7
36,9	201	301	16,5
37,3	212	303	15,9
37,3	210	308	15,9
39,2	212	300	15,9
39,4	220	313	15,8
39,4	215	303	15,7
39,5	211	295	16,0
39,6	212	298	16,0
40,0	196	300	15,9
40,1	204	302	16,1
40,2	201	299	16,1
40,4	195	294	16,1
40,8	193	303	15,9
42,3	217	317	15,9
43,4	216	314	15,9
44,6	214	309	15,8
+ 4° 39',0	1,5442088	1,5443043	16°,0

II. Gruppe.

+ 2° 11',4	1,544192	1,544276	16°,2
12,7	184	266	16,2
19,5	201	277	16,1
21,1	196	294	16,1
21,7	183	268	16,0
22,2	209	269	16,0
35,4	195	269	16,0
36,9	194	294	16,0
+ 2° 22',6	1,5441942	1,5442766	16,1

Digitized by Google

III. Gruppe.

+ 0° 24',5	1,544481	1,544253	15°,9
23,5	180	249	15 ,9
5,0	190	252	16 ,1
5,9	185	269	16 ,1
5,7	190	255	16 ,1
5,6	189	265	16 ,0
3,7	176	246	16 ,0
3,6	199	261	16 ,2
1,9	187	262	15 ,9
1,3	200	269	16 ,2
1,1	188	277	15 ,9
0,5	174	249	16 ,1
— 0° 0,1	196	255	16 ,1
3,3	189	257	16 ,1
3,4	204	271	16 ,2
4,8	185	170	16 ,2
24,1	189	266	15 ,9
24,2	186	263	15 ,9
+ 0° 1',2	1,5441887	1,5442605	16 ,1

IV. Gruppe.

— 2° 8,9	1,544189	1,544270	16°,2
11,5	186	245	16 ,2
18,9	197	269	16 ,1
17,2	196	266	16 ,1
22,8	194	261	16 ,0
23,8	195	261	16 ,0
35,3	200	285	16 ,0
25,4	183	262	16 ,0
— 2° 20,5	1,5441925	1,5442649	16 ,1

V. Gruppe.

— 4° 59',9	1,544205	1,544299	15°,9
5 3,7	205	306	15 ,9
3,7	205	304	15 ,9
3,8	206	311	15 ,8

Digitized by Google

5° 3',8	1,544209	1,544295	16°,1
4,9	214	298	16 ,1
4,9	208	303	15 ,8
5,2	196	299	15 ,9
5,2	196	298	16 ,1
5,9	207	307	16 ,1
14,7	201	298	16 ,2
14,4	199	293	16 ,2
— 5° 5',8	1,5442043	1,5443009	16 ,0.

Demzufolge haben wir also folgende fünf Normalbeobachtungen, deren Temperaturen wohl als gleich betrachtet werden können:

$\frac{A}{2} - r$	n	n'
+ 4° 39',0	1,5442088	1,5443043
+ 2 22,6	1942	2766
+ 0 1,2	1887	2605
— 2 20,5	1925	2649
— 5 5,8	2043	3009

Statt dieser Winkel $\left(\frac{A}{2} - r\right)$ wurden vorerst fünf andere gewählt, die gleichweit von einander abstehen, doch so nahe an den vorstehenden Werthen liegen, dafs die zugehörigen Brechungsquotienten durch einfache Proportionalität gefunden werden können. Man erhält so

$\frac{A}{2} - r$	n	n'
+ 4° 44',2	1,5442094	1,5443054
+ 2 22,7	1942	2766
+ 0 1,2	1887	2605
— 2 20,3	1925	2649
— 4 41,8	2026	2957

Man kann jetzt leicht die Brechungsquotienten als eine Reihe berechnen, die nach steigenden Potenzen des Winkels $\left(\frac{A}{2} - r\right)$ fortschreitet. Am leichtesten stellt sich die Rech-

Digitized by Google

nung, wenn man statt des Winkels $\frac{A}{2} - r$ einen Winkel x wählt, für welchen

$$x = \frac{\left(\frac{A}{2} - r\right) - 1',2}{141',5}$$

ist, indem die Werthe von x für die letzten fünf Beobachtungen alsdann $+2$, $+1$, 0, -1, -2 werden. So findet man für den aufserordentlichen Brechungsquotienten den Ausdruck

$$n' = 1{,}5442605 + \frac{1}{24{,}10^9}\,[1678x + 2479x^2 - 274x^3 - 19x^4].$$

Den Werth von x, für welchen der aufserordentliche Brechungsquotient ein Minimum wird, erhält man nach den Regeln der Differentialrechnung aus der Gleichung

$$0 = 1678 + 4958x - 822x^2 - 76x^3,$$

welche $x = -0{,}321$ giebt. Diesem Werth von x entspricht ein Winkel $\frac{A}{2} - r = -141',5x + 1',2 = -44',2$. Da aber der Brechungsquotient nur dann ein Minimum wird, wenn die Wellennormale mit der optischen Axe zusammenfällt, so sollte der letzte Winkel die Lage der optischen Axe in dem benutzten Quarzprisma bestimmen.

Berechnet man auf diese Weise die ordentlichen Brechungsquotienten, so erhält man für dieselben die Formel

$$n = 1{,}544187 + \frac{1}{12{,}10^7}\,[68x + 571x^2 + 34x^3 - 13x^4]$$

welche ihr Minimum für $x = -0{,}06$ erreicht. In diesem Falle erhält man also für die Lage der optischen Axe $\frac{A}{2} - r = -141',5x + 1',2 = -7',3$, welcher Werth allerdings ziemlich von dem früher gefundenen abweicht. Dies ist freilich sehr begreiflich, da die Brechungsquotienten in der Nähe des Minimums sich sehr wenig ändern, die Brechungsquotienten für entferntere Lagen sich aber nicht mehr so gut bestimmen lassen. Unter diesen Umständen bleibt wohl nichts anderes übrig, als aus den beiden Winkeln $-44',2$ und $-7',3$ das Mittel zu nehmen, so dafs der Win-

Digitized by Google

kel $\frac{A}{2} - r$ für die Richtung der optischen Axe gleich — 25′,8 wird.

Für den Winkel ϱ, welchen die Wellennormale des durchgehenden Lichtes mit der optischen Axe bildet, hat man jetzt

$$\varrho = \left(\frac{A}{2} - r\right) - (-25',8) = \left(\frac{A}{2} - r\right) + 25',8$$

und die fünf Normalbeobachtungen geben, nach der Gröfse des Winkels ϱ geordnet:

ϱ	n	n'
0° 27′,0	1,5441887	1,5442605
1 54,7	1925	2649
2 48,4	1942	2766
4 40,0	2043	3043
5 4,8	2088	3009

das Zeichen von ϱ ist hiebei gleichgültig, da der Brechungsquotient in beiden Fällen denselben Werth haben soll.

Zur Vergleichung dieser Zahlen mit der Theorie mufs man die Gröfsen ω, ε und χ kennen; von diesen wurden die Gröfsen ω und χ aus der ersten Beobachtung berechnet, für die Gröfse ε aber, welche für Beobachtungen nahe an der Axe von geringem Einflusse ist, wurden die Beobachtungen Rudberg's insofern benutzt, als nach denselben für die Fraunhofer'sche Linie D, $\varepsilon - \omega = 0{,}00910$ ist. Die Berechnung von ω und χ geschah aber auf folgende Weise. Nach Gleichung 9) hat man:

$$(10)\ \ \begin{cases} \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2}\right) = \frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\varepsilon^2}\right)\sin\varrho^2 \\ \frac{1}{4}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)^2 = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\varepsilon^2}\right)^2 \sin\varrho^4 + \frac{\cos\varrho^4}{\chi^4} \end{cases}$$

setzt man nun näherungsweise für $\varrho = 0°\,27',0$, $\omega = \frac{n+n'}{2} = 1{,}5442246$, so wird $\varepsilon = 1{,}5442246 + 0{,}0091 = 1{,}5533246$ und somit

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{\omega^2}\right)\sin\varrho^2 = \frac{0{,}15}{10^6}$$

$$\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{\omega^2}\right)^2 \sin\varrho^4 = \frac{0{,}02317}{10^{12}}.$$

Digitized by Google

Dem zufolge geben die zwei Gleichungen (10)

$$\omega = 1{,}5442243$$
$$\chi = 226{,}495$$

wozu dann noch $\varepsilon = 1{,}5433243$ kommt. Diesen Gröfsen entsprechen die zur Rechnung nöthigen Daten

$$\frac{1}{\omega^2} = 0{,}41935249$$
$$\log \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\varepsilon^2}\right) = 0{,}38908365 - 3$$
$$\log \frac{1}{\chi^4} = 0{,}57976565 - 10,$$

welche für die früheren Winkel φ nachstehende Werthe geben:

Ordentlicher Brechungsquotient:

φ	Rechnung	Beob.-Rechn.
0° 27′,0	1,5441887	
1 54,7	1936	— 0,0000011
2 48,4	1977	— 0,0000035
4 40,0	2075	— 0,0000032
5 4,8	2094	— 0,0000006.

Aufserordentlicher Brechungsquotient·

φ	Rechnung	Beob.-Rechn.
0° 27′,0	1,5442605	
1 54,7	2656	— 0,0000007
2 48,4	2726	+ 0,0000040
4 40,0	3007	+ 0,0000002
5 4,8	3100	— 0,0000057.

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie ist wohl im ganzen ziemlich befriedigend. Es wäre leicht, die Fehlersummen noch kleiner zu machen, indem man die Fehler auf alle Beobachtungen vertheilte, ich habe aber vorgezogen, die Rechnung blos auf die erste Beobachtung zu basiren, da dieselbe bei weitem das gröfste Vertrauen verdient. Unwiderleglich ist jedenfalls bewiesen, dafs es in der Nähe der Axe beim Quarze keine Welle mit constanter Geschwindigkeit mehr giebt; auch die aufserordentliche

Digitized by Google

Welle ändert sich nach einem anderen Gesetze als wie bei den gewöhnlichen einaxigen Körpern. Es ergiebt sich dies aus der nachfolgenden Tabelle, welche die berechneten Brechungsquotien von fünf zu fünf Grade enthält und zwar auch für den Fall, dafs $\chi = \infty$ gesetzt wird, wodurch das charakteristische der Circularpolarisation verschwindet.

φ	n	n'	n' für $\chi = \infty$
0°	1,5441884	1,5442602	1,5442143
5	2093	43081	42929
10	2200	45009	44965
15	2225	48309	48290
20	2234	52816	52806
25	2242	58382	58380.

Für $\chi = \infty$ müfste natürlich n immer gleich $\omega = 1,5442243$ seyn. Man sieht aus dieser Tabelle ferner, dafs bei einer Neigung von 25° zur optischen Axe die Wirkung der Circularpolarisation auch schon bis in die siebente Decimalstelle der Brechungsquotienten verschwindet.

Die Differenz der Brechungsquotienten in der Richtung der optischen Axe beträgt nach den vorhergehenden Zahlen

$$n'_0 - n_0 = 0,0000718.$$

Man kann diese Gröfse auch aus dem Drehungswinkel δ bestimmen, welchen die Polarisationsebene eines Lichtstrahles erfährt, der parallel der Axe durch eine Quarzplatte von bekannter Dicke d hindurchgeht. Man hat nämlich für den Drehungswinkel

$$\delta = \frac{d}{\lambda}(n'_0 - n_0)\ 180^0,$$

wo λ die Wellenlänge des Lichtes in der Luft bedeutet. Für $d = 1^{mm}$ und für die Fraunhofer'sche Linie D hat man nach Stefan $\delta = 21^0,79$, so dafs, da nach Fraunhofer für die genannte Linie $\lambda = 0,0005888^{mm}$ ist, die letzte Gleichung

$$n'_0 - n_0 = 0,0000713$$

giebt. Broch giebt für denselben Winkel $21^0,67$, woraus

$$n'_0 - n_0 = 0,0000709$$

folgt, was mit meinen Beobachtungen weniger gut stimmt, als der von Stefan gefundene Werth.

Digitized by Google

XI. *Ueber die specifische Wärme von Salzlösungen und Flüssigkeitsgemischen; von A. Wüllner.*

In dem *Compte Rendu* vom 13. Juni beschreibt Hr. Jamin eine Anzahl Versuche über die specifische Wärme von Gemischen aus Alkohol und Wasser, welche er in Verbindung mit Hrn. Amaury angestellt hat. Bei diesen Versuchen ergab sich die specifische Wärme der Mischungen stets gröfser als die mittlere specifische Wärme, und Hr. Jamin glaubt: »dafs dieser Unterschied zwischen der reellen und mittleren specifischen Wärme um so mehr verdiene beachtet zu werden, als bei der Messung der Wärmen, die bei Verbindungen und Lösungen auftreten, die Experimentatoren keinen Unterschied zwischen diesen specifischen Wärmen vorausgesetzt haben.« Hr. Jamin sucht dann den Unterschied zwischen den wahren und mittleren specifischen Wärmen durch die Annahme zu erklären, dafs die specifische Wärme eines Körpers mit abnehmender Dichtigkeit zunehme, und somit in einem Gemische oder einer Lösung, wo jeder Körper sich in dem ganzen Volumen der Mischung verbreite, gröfser seyn müsse. Er setzt dann voraus, dafs die specifische Wärme eines Körpers seiner Dichtigkeitsverminderung proportional wachse, eine Annahme »welche weder durchaus strenge noch von der Wahrheit sehr entfernt seyn könne.« Sind d und d' die Dichtigkeiten zweier Substanzen, D die des Gemisches, welches ε der einen, α der anderen enthält, wo $\varepsilon + \alpha = 1$ seyn soll, so sind die Dichtigkeiten beider Substanzen in der Mischung resp. εD und αD, und die Dichtigkeitsverminderungen $d - \varepsilon D$ und $d - \alpha D$. Ist nun c resp. c' die specifische Wärme der Substanzen im normalen Zustande, C resp. C' in der Mischung, so wird

$$C = c + K(d - \varepsilon D) \qquad C' = c' + K'(d' - \varepsilon D)$$

Digitized by Google

worin K und K' zwei positive Constanten sind, und die specifische Wärme der Mischung wird

$$\gamma = c \,.\, \varepsilon + c' \,.\, \alpha + K\varepsilon\,(d - rD) + K' \,.\, \alpha \,.\, (d' - \alpha D)$$

oder setzen wir die mittlere specifische Wärme

$$c \,.\, \varepsilon + c' \,.\, \alpha = \gamma'$$

$$\gamma = \gamma' + K \,.\, \varepsilon \,.\, (d - \varepsilon D) + K'\alpha \,.\, (d' - \alpha D).$$

Indem dann Hr. Jamin für D seinen Werth einsetzt

$$D = \frac{dd'}{\varepsilon d' + \alpha d}$$

erhält er schliefslich

$$\gamma = \gamma' + \frac{\alpha\varepsilon}{\varepsilon d' + \alpha d}\left(Kd^2 + K'd'^2\right) = \gamma' + P \,.\, \frac{\alpha\varepsilon}{\varepsilon d' + \alpha d}$$

woraus sich ergiebt, dafs γ stets gröfser seyn mufs als γ'.

Dieser Notiz des Hrn. Jamin gegenüber erlaube ich mir auf die Versuche hinzuweisen, welche Hr. Dr. Schüller über die specifischen Wärmen von Salzlösungen und Flüssigkeitsgemischen während der Jahre 1868 und 1869 in meinem Laboratorium zu Bonn angestellt hat, und von denen die ersten in Poggendorff's Annalen Bd. CXXXVI (April und Mai 1869), die letztere in der Inauguraldissertation d. d. 22. December 1869 mitgetheilt sind. Mit diesem Hinweise bezwecke ich nicht etwa eine Prioritätsreclamation für die Werthe der specifischen Wärmen der Alkohol-Wasser-Gemische gegen Hrn. Jamin zu Gunsten des Hrn. Dr. Schüller; dafs ihm diese Priorität nicht gebührt, zeigt Hr. Schüller selbst, indem er seine Zahlen mit denen der Hrn. Dupré und Page zusammenstellt, welche im Juniheft 1868 resp. ausführlicher im Augustheft 1869 des Philosophical Magazin mitgetheilt sind. Mein Hinweis bezweckt nur darauf aufmerksam zu machen, dafs die Hypothese des Hrn. Jamin keine allgemeine Gültigkeit hat. Ich selbst hatte anfänglich Hrn. Schüller aufgefordert diese Hypothese zu prüfen, indefs schon die erste Versuchsreihe über die specifische Wärme der Kochsalzlösungen ergab, dafs sie für Lösungen wenigstens nicht anwendbar ist. Für die

Digitized by Google

Kochsalzlösungen ergab sich nämlich als specifische Wärme γ, wenn wir die mittlere specifische Wärme mit γ' bezeichnen

$$\gamma = 0{,}9624\,\gamma'.$$

Die Temperaturgränzen, zwischen denen γ bestimmt wurde, sind im Mittel 65° und 20°; die Beziehung wurde an 8 Lösungen geprüft, welche zwischen 5 und 35 Theile Salz auf 100 Wasser enthielten. Der Coëfficient von γ' ist allerdings nur ein angenäherter, derselbe hat in der That bei einer etwa 20 Theile Salz auf 100 Wasser enthaltenden Lösung ein Minimum, welches den Werth 0,9556 hat, so dafs eine Gleichung von der Form

$$\gamma = (1 + a\,.\,p + bp^2 + cp^3 + dp^4)\,.\,\gamma'$$

worin p den Procentgehalt, die auf 100 Wasser vorhandene Menge Salz bedeutet, die Werthe und deren Verlauf genauer wiedergeben würde. Jene angenäherte Beziehung genügt aber, um zu erkennen, dafs bei Kochsalzlösungen die specifische Wärme stets kleiner ist als die mittlere specifische Wärme, somit, dafs dort durch die bei der Lösung stattfindende Verminderung der Dichtigkeit der gelösten Substanzen eine Vermehrung der specifischen Wärme nicht eintritt.

Gleiches gilt für Lösungen von Chlorkalium; für diese fand sich

$$\frac{\gamma}{\gamma'} = 1 - 0{,}003194\,p + 0{,}000039\,p^2$$

eine Beziehung, welche von 8 Lösungen, bei denen p bis 32 steigt, geprüft ist; wie man sieht ist auch hier bis $p = 88{,}7$ $\frac{\gamma}{\gamma'} < 1$.

Für Chlorammonium ist, nach Versuchen mit Lösungen, die bis zu 37 Theile Salz auf 100 Wasser enthielten,

$$\frac{\gamma}{\gamma'} = 1 - 0{,}003996\,p + 0{,}0000497\,p^2$$

also innerhalb der Versuchsgränzen wieder kleiner als 1. Gleiches gilt für Jodnatrium und salpetersaures Kali.

Nur für schwefelsaures Natron und salpetersaures Natron finden sich in den Versuchen Werthe von $\frac{\gamma}{\gamma'} > 1$, und

Digitized by Google

zwar für Lösungen die mehr als 20 Theile Salz auf 100 Wasser enthalten; für solche Lösungen, für welche $p = 20{,}8$ ist $\gamma = \gamma'$ und für jene, die weniger Salz enthalten $\gamma < \gamma'$. Die Interpolationsformeln, welche bis $p = 40$ resp. für salpetersaures Natron bis $p = 50$ geprüft sind, sind nämlich

$$\text{für } Na_2SO_4 \quad \frac{\gamma}{\gamma'} = 1 - 0{,}00096\,p + 0{,}000046\,p^2$$

$$Na\,NO_3 \quad \frac{\gamma}{\gamma'} = 1 - 0{,}00025\,p + 0{,}000012\,p_2$$

Es ergiebt sich somit, dafs bei den Salzlösungen, soweit sie jetzt untersucht sind, die specifische Wärme sich nirgends unter der Voraussetzung berechnen läfst, dafs die specifische Wärme der Bestandtheile durch die mit der Lösung stattfindende Dichtigkeitsverminderung vergröfsert worden sey.

Auch für Flüssigkeitsgemische gilt die Hypothese, welche Hr. Jamin zur Berechnung der Zahlen, welche er mit Hrn. Amaury gefunden hat, anwendet, nicht allgemein, denn auch hier ist die specifische Wärme der Gemische keineswegs immer gröfser als die berechnete mittlere. Hr. Schüller hat 7 Gemische untersucht, nämlich Alkohol mit Wasser, Alkohol mit Chloroform, Alkohol mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol mit Benzin, ferner Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Benzin und Schwefelkohlenstoff-Benzin. Für je zwei Flüssigkeiten waren die Gemische in den verschiedensten Verhältnissen hergestellt, für Alkohol Wasser z. B. 13 Gemische. Von allen diesen Gemischen zeigten nur die alkoholhaltigen einen Werth von $\gamma > \gamma'$, wenn wir mit γ die beobachtete mit γ' die aus den Bestandtheilen berechnete mittlere specifische Wärme zwischen 40° und 18° resp. bei andern Gemischen zwischen 35° und 15° bezeichnen. Es bedarf wohl nicht des besondern Hinweises, dafs Hr. Schüller für die einzelnen Flüssigkeiten die specifischen Wärmen innerhalb derselben Temperaturgränzen bestimmt hat, innerhalb welcher sie später bei den Gemischen benutzt wurden. Für die nicht alkoholhaltigen Gemische findet er die specifischen Wärmen der Mischungen gleich der aus den Bestandtheilen berechneten; die Unter-

Digitized by Google

schiede zwischen Rechnung und Beobachtung erreichen nur einmal, bei einem Gemische Benzin mit Chloroform 2 Einheiten auf der dritten Decimale, es ist beobachtet $\gamma = 0{,}3793$, berechnet $\gamma' = 0{,}3814$. Zudem sind die durchaus innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegenden Unterschiede bald positiv bald negativ. Für die nicht alkoholhaltigen untersuchten Gemische kann man also die Hypothese nicht zugeben, dafs die mit der Mischung verbundene Dichtigkeitsverminderung eine Vergröfserung der specifischen Wärme zur Folge habe.

Bei den alkoholhaltigen Gemischen ist das unzweifelhaft der Fall; um zu prüfen ob man, wie es Hr. Jamin thut diese Vergröfserung annähernd der Dichtigkeitsverminderung proportional setzten darf, habe ich die Versuche des Hrn. Schüller in dieser Voraussetzung berechnet. Da es sich stets nur um kleine Gröfsen handelt, kann man natürlich unter Annahme einer passenden Constanten P in der oben hingeschriebenen Formel für γ Werthe berechnen, die zu der beobachteten recht leidlich stimmen, ja welche von den beobachteten nie um 0,01 abweichen, eine Abweichung, welche in der Zusammenstellung des Hrn. Jamin *S.* 1241 vorkommt. Ich habe deshalb nicht so gerechnet, sondern aus der beobachteten und berechneten specifischen Wärme den Werth von P aufgesucht. Ist die Hypothese des Hrn. Jamin zulässig, so mufs für je zwei Flüssigkeiten der Werth von P bei allen Gemischen sich annähernd gleich finden. Da die specifischen Wärmen von Hrn. Schüller meistens zwischen ungefähr 35° und 15° bestimmt sind, so habe ich sie als die wahren bei 25° angenommen, und bei den Rechnungen die Dichtigkeiten auf diese Temperaturen bezogen, und dabei die Kopp'schen Zahlen zu Grunde gelegt. Nur für den Alkohol habe ich, da Hr. Schüller zu seinen Versuchen dasselbe Präparat benutzte, welches gleichzeitig im Laboratorium zu anderen Versuchen diente, die bei 25° direct bestimmte Dichtigkeit 0,79205 benutzt. Die Werthe P, welche ich angebe sind, mit Ausnahme von Alkohol-Schwefelkohlenstoff, die Producte aus der von Hrn. Jamin mit P bezeich-

Digitized by Google

nete Gröfse und der Dichtigkeit d der specifisch schwerern Flüssigkeit, da ich der gröfsern Bequemlichkeit der Rechnung halber, die Formel in der Gestalt

$$\gamma - \gamma' = P \,.\, d \,.\, \frac{\alpha\varepsilon}{\varepsilon \frac{d}{d'} + \alpha}$$

angewandt habe.

Für Alkohol-Wasser gebe ich gleichzeitig die aus den Versuchen Schüller's abgeleiteten Werthe von $P \,.\, d$ und die aus Hrn. Jamin's Angaben (S. 1239 unten) berechneten Werthe. Ich mache darauf aufmerksam, dafs die Zahlen des Hrn. Schüller durchaus mit denen der Hrn. Dupré und Page, die oben erwähnt wurden, übereinstimmen.

Gemische aus Wasser und Alkohol.

bei 25° nach Hrn. Schüller.				bei 0° nach Hrn. Jamin.			
Alkohol in 100 Mischung	Spec. Wärme beob. γ	Spec. Wärme berechn. γ'	Pd	Alkohol in 100 Mischung	Spec. Wärme beob. γ	Spec. Wärme berechn. γ'	Pd
14,90	1,0391	0,9424	0,629	8,4	1,030	0,964	0,708
20,00	1,0456	0,9227	0,642	15	1,065	0,928	0,810
22,56	0,0436	0,9128	0,629	25	1,055	0,903	0,659
28,56	1,0354	0,8896	0,609	34	1,030	0,857	0,674
35,22	1,0076	0,8638	0,546	50	0,940	0,790	0,542
44,45	0,9610	0,8285	0,475	67	0,840	0,718	0,517
49,46	0,9162	0,8103	0,380	84	0,720	0,647	0,527
49,93	0,9096	0,8061	0,371				
54,09	0,8826	0,7909	0,335				
54,45	0,8793	0,7895	0,328				
58,17	0,8590	0,7751	0,341				
73,90	0,7771	0,7172	0,294				
83,00	0,7168	0,6817	0,240				

Digitized by Google

Gemische aus

Alkohol-Schwefelkohlenstoff				Alkohol und Chloroform			
Alkohol in 100 Mischung	Spec. Wärme beob. γ	Spec. Wärme berechn. γ'	P	Alkohol in 100 Mischung	Spec. Wärme beob. γ	Spec. Wärme berechn. γ'	Pd
16,04	0,3371	0,3016	0,234	16,75	0,3348	0,2962	0,178
20,06	0,3560	0,3160	0,226	28,77	0,3999	0,3410	0,167
30,06	0,3989	0,3517	0,214	33,92	0,4130	0,3602	0,163
35,00	0,4133	0,3694	0,189	39,78	0,4315	0,3821	0,148
40,53	0,4237	0,3881	0,148	47,00	0,4539	0,4090	0,136
48,64	0,4471	0,4162	0,129	56,46	0,4841	0,4443	0,129
59,30	0,4808	0,4564	0,111	72,80	0,5331	0,5052	0,123
70,90	0,5138	0,4966	0,096				
Alkohol und Benzin.							
20,43	0,5022	0,4574	0,255				
24,45	0,5112	0,4646	0,234				
32,54	0,5268	0,4816	0,193				
48,74	0,5465	0,5139	0,124				
57,85	0,5565	0,5283	0,111				
66,89	0,5666	0,5455	0,092				
80,15	0,5862	0,5712	0,090				

Die Werthe von P resp. $P.d$ sind in allen diesen Reihen offenbar nicht constant, selbst in der von Hrn. Jamin gegebenen Reihe findet eine deutliche Abnahme derselben mit steigendem Alkoholgehalte statt, dort allerdings so schwach, dafs man die annähernde Gültigkeit der Hypothese des Hrn. Jamin zugestehen könnte. Die Zahlen des Hrn. Dr. Schüller gestatten aber auch für die Alkoholwassergemische nicht die annähernde Gültigkeit anzunehmen. Ob der Unterschied zwischen den Zahlen der Hrn. Schüller und Jamin in Verschiedenheit der Alkoholpräparate ihren Grund hat, weifs ich nicht; für die Genauigkeit der Zahlen des erstern spricht ihre Uebereinstimmung mit den Zahlen

Digitized by Google

der Hrn. Dupré und Page, sowie die Uebeinstimmung der Zahlen, welche Hr. Schüller für die einzelnen Flüssigkeiten gefunden hat mit den von Hrn. Regnault gefundenen Zahlen für dieselben Flüssigkeiten.

Aachen, den 24 Juni 1870.

XII. *Ueber die Schmelzung bleierner Geschosse durch Aufschlagen auf eine Eisenplatte; von Eduard Hagenbach.*

Zu Anfang dieses Jahres wurden in Basel Versuche angestellt, um bei den Schiefsübungen mit Gewehren anstatt der Zielscheibe aus Holz solche aus Eisen zu verwenden. Es wurde bei dieser Gelegenheit auf starke Platten aus Eisenblech in der kleinen Distanz von 100 Schritt geschossen. Die Spitzkugeln bewirkten durch ihr Aufschlagen auf dem Eisenblech nur eine kleine kaum merkliche Einbiegung und fielen in der Nähe der Scheibe nieder. Dabei fand eine sehr bedeutende *Abschmelzung* der Bleigeschosse statt. Dieser Vorgang war daran zu erkennen, dafs auf dem Eisenblech um den Punkt herum, wo die Kugel aufgeschlagen hatte, die Spur des davongespritzten Bleis in Form eines weifsen Sternes ausstrahlte, dafs ferner das abgeschmolzene Blei in der Nähe gefunden wurde, und dafs von dem ursprünglichen Geschofs, das 40 Gramm wog, nur noch ein verhältnifsmäfsig kleiner Theil von 13 Grammen übrig blieb. Dieser zurückgebliebene Theil zeigte eine eigenthümliche Art von Deformation und Umstülpung, wie aus der Fig. 1 und 2 zu ersehen ist. Fig. 1 giebt den Durchschnitt des ursprünglichen Geschosses und Fig. 2 den Durchschnitt des Ueberbleibsels; die concave Fläche $a\,b\,c\,d$ wurde in Folge des durch den Aufschlag entstandenen Druckes in die convexe Fläche $a_1\,b_1\,c_1\,d_1$ umgeformt. Die erwähnte Erscheinung

Digitized by Google

Fig. 1.

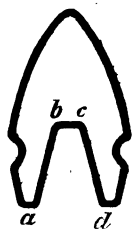
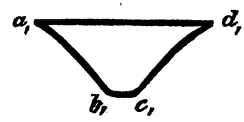


Fig. 2.



hat offenbar einiges Interesse für die mechanische Wärmetheorie, in so fern als wir es hier mit einem sehr deutlichen Beispiel für die Umsetzung der Wucht [1]) der Körperbewegung in die Wucht der Molecularbewegung zu thun haben. Wir wollen sehen, in wie weit wir mit Hülfe der Theorie im Stande sind, uns über den erwähnten Vorgang Rechenschaft zu geben.

Nach der Angabe eines competenten Militärs kann die Geschwindigkeit des Geschosses unter den gegebenen Umständen gleich 320 Meter angenommen werden; es ist somit die Wucht $\frac{m \cdot v^2}{2}$ der Körperbewegung gleich 209 Kilo-

1) Als Leibnitz den Ausdruck »*vis viva*« für das Product der Masse mit dem Quadrat der Geschwindigkeit in die Wissenschaft einführte und sich über die Bedeutung dieses Begriffes in eifrigem Briefwechsel mit Johannes Bernoulli unterhielt, gebrauchte dieser für dieselbe Gröfse den Ausdruck »*impetus.*« Die passende deutsche Bezeichnung dieses Begriffes scheint mir das Wort »*Wucht*« zu seyn. Die Wucht einer abgeschossenen Kugel, die Wucht einer dahinbrausenden Locomotive, die Wucht einer Axt in Bewegung, die Wucht eines fallenden Rammklotzes, die Wucht der Hagelkörner, die Wucht des strömenden Wassers, die Wucht des Windes, die Wucht der Wellen u. a. m. klingt gewifs kürzer, einfacher und verständlicher als die lebendige Kraft einer abgeschossenen Kugel, die lebendige Kraft einer dahinbrausenden Locomotive usw.; besonders da bekanntlich die Leistungsfähigkeit eines bewegten Körpers nicht nach Krafteinheiten, sondern nach Arbeitseinheiten gemessen wird, da ferner das Gegenstück der *vis viva* die *vis mortua* nicht in unseren jetzigen Sprachgebrauch übergegangen ist, und da man endlich auch bei den Lesern wohl kaum voraussetzen kann, dafs sie ganz gewohnt sind, die Worte »*lebendig*« und »*bewegt*« als synonym zu betrachten.

Digitized by Google

grammeter [1]). Nehmen wir 424 Kilogrammeter für das mechanische Aequivalent der Wärme, so giebt diefs 0,49 Wärmeeinheiten. — Sehen wir nun, wie viel Wärme andererseits nöthig ist, um die beschriebene Schmelzungswirkung hervorzubringen. Es mufste vorerst das ganze Geschofs (40 Gramm) von der Anfangstemperatur auf die Temperatur des Schmelzpunktes des Bleis (oder doch nahe dazu) gebracht werden, und dann waren noch 27 Gramm zu schmelzen. Nehmen wir als Anfangstemperatur des Geschosses, das durch die Verbrennungswärme des Pulvers und durch die Reibung mit dem Gewehrlauf etwas erwärmt seyn mufste, 100 Grad, für Schmelzpunkt des Bleis 335 Grad, für die specifische Wärme des Bleis 0,031 und für die Schmelzungswärme des Bleis 5,37, so finden wir nöthig

für Erwärmnng	0,29	Wärmeeinheiten
für Schmelzung	0,15	»
für beides zusammen	0,44	»

Aus dieser Berechnung ergiebt sich, dafs

1) die mechanische Wärmethorie über den Vorgang genügenden Aufschlufs ertheilt;
2) fast alle Wucht der Körperbewegung in Wärme umgesetzt wird; ein Resultat, das allerdings zu erwarten war, da das Eisenblech sehr wenig deformirt wurde, und das Geschofs nur mit sehr geringer Geschwindigkeit zurückprallte;
3) bei Weitem die meiste Wärme zur Erwärmung des Bleis und zum Schmelzen des Bleis verwandt wurde; auch diefs ist sehr begreiflich, weil die Kürze der Zeit, innerhalb welcher der ganze Vergang der Umsetzung sich vollzog, nur eine geringe Wärmeabgabe durch Leitung und Strahlung zulassen konnte.

Basel, im Juni 1870.

1) Wir vernachlässigen dabei die jedenfalls verhältnifsmäfsig nur geringe Wucht in Folge der Rotationsbewegung des Geschosses.

Digitized by Google

XIII. *Ein Versuch über das gemeinschaftliche Sieden zweier nicht mischbaren Flüssigkeiten; von August Kundt.*

Magnus [1]) und dann später Regnault [2]) haben bekanntlich nachgewiesen, dafs die Dämpfe von Flüssigkeiten, die sich nicht mit einander mischen, dem Dalton'schen Diffusionsgesetz folgen. Es ist die gemeinschaftliche Spannkraft der Dämpfe zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, wie z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser im Sättigungszustande gleich der Summe der Spannkräfte, welche dem Sättigungszustande der einzelnen Dämpfe für die betreffende Temperatur entsprechen würde. Zwei solche Flüssigkeiten sieden in Folge dessen zusammen bei einer Temperatur, die niedriger ist, als die Siedetemperatur der flüchtigsten. Magnus macht bei Beschreibung seiner Versuche indessen darauf aufmerksam, dafs die Temperatur der siedenden Flüssigkeit etwas höher ist, als die der flüchtigsten, wenn diese letztere sich unter der weniger flüchtigen befindet.

Regnault bemerkt, dafs es sehr schwer sey, beim Sieden nicht mischbarer Flüssigkeiten constante Temperaturen im Dampf und der Flüssigkeit zu erhalten; je nach der Blasenentwicklung und der Feuerung schwankte die Temperatur sehr bedeutend.

Ich habe gefunden, dafs man jene von Magnus beobachtete Anomalie, d. h. die Differenz der Temperatur der Flüssigkeit und des Dampfes völlig vermeiden, und den Versuch so anstellen kann, dafs die Flüssigkeit während des Siedens genau und anhaltend ohne Schwankungen die Temperatur hat, die dem Dalton'schen Gesetz entspricht. Ich erwärme zu dem Zweck die Flüssigkeiten wie z. B. CS_2 und HO nicht in einem Gefäfs zusammen durch directes Feuer, sondern erhitzte die eine Flüssigkeit durch die Dämpfe

1) Pogg. Annal. Bd. XXXVIII und XCIII.
2) *Compt. Rend.* XXXIX. *Relat. des Expérr. tome II.*

Digitized by Google

der anderen. Schon Magnus hat diese Methode einmal angewandt, indem er zeigte, dafs eine concentrirte Salzlösung durch Dämpfe aus reinem Wasser bis zu dem Siedepunkt der betreffenden Salzlösung erwärmt werden könne [1]).

Die Methode ist wie für mischbare, so für nicht mischbare Flüssigkeiten anwendbar. Leitet man nämlich in ein Gefäfs, am Besten einen gläsernen Standcylinder, der bis zu etwa $\frac{1}{3}$ seiner Höhe mit CS_2 gefüllt ist, mittelst eines bis zum Boden des Cylinders gehenden Glasrohres continuirlich Wasserdampf aus einem Kolben mit siedendem Wasser, so zeigt die Flüssigkeit, d. h. das sich bildende Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasser, welches von den Wasserdämpfen durchströmt wird, dieselbe Temperatur wie die abziehenden gemengten Dämpfe. Flüssigkeit und Dampf zeigten die Temperatur von 42°,6, eine Temperatur, die natürlich mit der Reinheit des benutzten CS_2 (Siedetemperatur 46°,6) und dem Barometerstande varürt. Die einmal vorhandene Temperatur hält sich aber völlig constant, so lange noch eine kleine Quantität von CS_2 in dem Cylinder vorhanden ist. Dieselbe Temperatur von 42,6 wird aber auch constant in Flüssigkeit und Dampf erhalten, wenn man den Versuch umkehrt, und Wasser in den Standcylinder gieſst, welches man durch eingeleitete Schwefelstoffkohlendämpfe erhitzt.

Ich habe dieselben Versuche mit Wasser und Benzol, mit Wasser und Nelkenöl und einigen andern Substanzen mit gleichem Erfolge angestellt. Leitete man z. B. Wasserdämpfe in Nelkenöl, so zeigte das Flüssigkeitsgemenge und der Dampf nahe 99°. Genauere Zahlen und einige sich daran knüpfende Bemerkungen werden später veröffentlicht werden.

Es ist für jetzt nur meine Absicht einen Versuch zu beschreiben, auf den ich in Folge des Angedeuteten geführt wurde, weil derselbe in sehr anschaulicher und besonders für Vorlesungen geeigneter Weise erläutert, dafs zwei nicht mischbare Flüssigkeiten zusammen bei einer niederen

1) Diese Ann. LXI, S. 250.

Digitized by Google

Temperatur sieden, als die flüchtigste allein. So viel ich habe finden können, ist der Versuch bisher noch nicht beschrieben. —

Wenn CS_2 allein bei 46°,6 siedet, CS_2 und Wasser zusammen bei nahe 43°, so ist klar, dafs Sieden eintreten mufs, wenn man beide Flüssigkeiten getrennt auf eine Temperatur zwischen 43° und 46,6, etwa 45°, erwärmt, und alsdann zusammenbringt. — Der Versuch bestätigt diefs vollkommen. —

In ein recht grofses Glasgefäfs, etwa 1 Fufs hoch und $\frac{3}{4}$ Fufs im Durchmesser, bringe man Wasser von nicht ganz 46°,6; ein etwa $\frac{3}{4}$ Zoll weites Reagensgläschen zur Hälfte mit CS_2 gefüllt, halte man in das Wasser hinein, bis auch die Temperatur des Schwefelkohlenstoffs etwa auf 45° gestiegen ist.

Gielst man alsdann den Schwefelkohlenstoff in das Wasser, so tritt ein energisches Sieden auf, welches bei hinreichender Wassermenge eine ziemliche Zeit anhält. Wenn nach einiger Zeit das Sieden schwach wird oder aufhört, so ist es nur nöthig mit einen Glasstab umzurühren, um neues Sieden zu erhalten. Es kommen durch das Rühren nämlich andere Wassertheilchen mit dem CS_2 in Berührung, welche noch nicht durch die Abgabe der zum Verdampfen nöthigen Wärme abgekühlt sind.

Auch wenn die ganze Masse bereits unter 42° abgekühlt ist, steigen wohl, besonders beim Rühren, noch einzelne Blasen auf, doch ist diefs kein eigentliches continuirliches Sieden mehr.

Es ist alsdann die Spannkraft des Schwefelkohlenstoffs nur noch hinreichend zwischen dem Schwefelkohlenstoff und dem Wasser, besonders wenn ersterer nicht den ganzen Boden bedeckt, sondern einzelne Tropfen bildet, eine Blase zu bilden (wie auch Quincke beobachtet hat, diese Ann. CXXXIX. S. 19), die, wenn sie genügende Gröfse erreicht hat durch Schütteln oder Rühren sich losreifsen kann und in die Höhe steigt.

Digitized by Google

Eigentliches continuirliches Sieden tritt nur ein bis zu einer Temperatur von etwa 43°.

Würzburg, Mai 1870.

XIV. *Ueber den mikroskopischen Tridymit; von Ferdinand Zirkel in Kiel.*

Nachdem durch mikroskopische und chemische Untersuchung G. v. Rath den Tridymit in den Drusen des mexicanischen Gesteins von Pachuca zuerst erkannt [1]) und gleich darauf auch F. Sandberger denselben in den Trachyten vom *Mont Dor* sowie in denen vom Drachenfels im Siebengebirge aufgefunden hatte [2]), lag die Vermuthung nahe, dafs dieses interessante Mineral in winzigster Ausbildung eine gröfsere Verbreitung besitze, und es schien geboten, die etwa zur mikro-mineralogischen Diagnose dienenden charakteristischen Eigenthümlichkeiten zu ermitteln, um es überall in Dünnschliffen da wiederzuerkennen, wo es mit bloſsem Auge oder der Lupe unsichtbar in den Gesteinen auftritt.

In Dünnschliffen des Pachuca-Gesteins, welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildeten, stellt sich der mikroskopische Tridymit bei stärkerer Vergröſserung als kleine farblose Blättchen von sechsseitiger oder etwas rundlicher Umrandung dar, welche gewöhnlich in reichlicher Menge unmittelbar nebeneinander und übereinander zusammengruppirt sind. Diese locale Anhäufung der zarten und dünnen wasserhellen Täfelchen, welche jedweder Grelligkeit entbehren, und ihre gegenseitige meist schuppenartige oder dachziegelähnliche Uebereinanderschichtung macht das eigentliche Bezeichnende des mikroskopischen Tridymits aus

1) Diese Annalen Bd. CXXXIII. S. 507 u. Bd. CXXXV, S. 437.

2) Neues Jahrb. f. Miner. 1868 S. 466, 723. Vgl. noch v. Lasaulx ebendas. 1869, S. 66.

Digitized by Google

und kehrt in merkwürdiger Weise überall wieder. Sind auch die einzelnen Blättchen gewöhnlich nicht sonderlich scharf sechsseitig begränzt, sondern sehr häufig etwas abgerundet, so kann doch an der Zugehörigkeit zum hexagonalen System kein Zweifel seyn, denn etliche sind immer regelmäfsig ausgebildet, und wo selbst die verkrüppelten halbwegs horizontal liegen, da wirken sie zwischen den Nicols nur optisch einfach brechend. Die Länge und Breite der Blättchen des eigentlich mikroskopischen Tridymits übersteigt selten 0,03 Mm. Die Umrisse der Durchschnitte der Tridymitgruppen sind meistentheils etwas in die Länge gezogen; höchst zierlich sehen die feinen übereinandergeschichteten Tridymitblättchen aus, welche die mikroskopischen Hohlräumchen innen umsäumen und vom Schleifen verschont geblieben sind. Kein einziges der übrigen, als mikroskopische Gesteinsgemengtheile auftretenden hexagonalen Mineralien — weder Quarz, noch Nephelin, noch Apatit — offenbart jemals eine solche charakteristische Aggregationsform, und wer diese Tridymitgruppen einmal in ihrer ordentlichen Ausbildung gesehen, wird dieselben, wo immer sie sich einstellen, nicht verkennen. Bei den mikroskopischen Studien über die Gemengtheile und Structur der Trachytgesteine war ich schon seit mehren Jahren auf diese Gebilde in zahlreichen Präparaten von den verschiedensten Punkten aufmerksam geworden, konnte aber weder dieselben auf ein damals bekanntes Mineral beziehen, noch auf blofse Anschauung hin ihre chemische Natur bestimmen, bis nach der Entdeckung des Tridymits und der Untersuchung des Pachuca-Gesteins mit einem Schlage volles Licht auf alle diese Vorkommnisse fiel.

In den Sanidin-Oligoklas-Trachyten von dem Drachenfels und der Perlenhardt im Siebengebirge, von *Monte Dor les Bains* in Frankreich und von *Monte Pendise* in den Euganeen ist der makroskopisch dort bekannt gewordene Tridymit auch mikroskopisch in den Dünnschliffen vortrefflich nachweisbar. Auf letzterem Wege gelang es aber nun, in einer grofsen Anzahl von anderen Gesteinsvorkommnissen

Digitized by Google

den für dieselben neuen Tridymit aufzufinden. Es sind u. a. folgende: Aufser weitern Sanidintrachyten des Siebengebirges führen denselben auch die dortigen sanidinfreien Oligoklastrachyte (Andesite), wie namentlich ausgezeichnet schön und reichlich und in unerwarteter Menge die Gesteine vom Stenzelberg, von der Wolkenburg, der kleinen Rosenau, dem Froschberg im Mittelbachthal (auch sehr deutlich makroskopisch). Unter den nassauischen Trachyten derjenige von Dernbach bei Montabaur (sehr zart und fein). Der sog. Domit vom *Puy de Dome* bei Clermont mit ungemein zierlichem und reichlich durch das ganze Gestein vertheilten mikroskopischem Tridymit, der an charakteristischer Ausbildung nichts zu wünschen übrig läfst. Ein »Sanidintrachyt aus dem Cantal« der Kieler Sammlung. Vielorts gab er sich in den ungarischen Trachyten und Andesiten zu erkennen, wie in denen von Erdöbenye nahe Tokaj (auch makroskopisch), von Gutia nahe Kapnik im Kövarer, District (recht grofs und hübsch), vom Roszag-Ignics, n. ö. Nagybánya im Szathmarer Comitat, vom Vég Ardó, n. ö. Sarospatak im Zempliner Comitat, von Dubnik, n. Czerwenitza, s. ö. Eperies im Saroser Comitat, von der Kuppe des Uwosz am Wege von Erdöeske bei Eperies, vom Jarpahegy s. w. Bereghszász (sehr reichlich), namentlich ausgezeichnet noch in dem grünlichgrauen Andesit mit vielen breiten Hornblendekrystallen von Szenna, Neograder Comitat. Unter den isländischen Trachyten in denen vom Moskardshnúkr an der Esja im Westland und vom Thóreyjargnúpr ö. Melstadr im Nordlande. Ferner in einer röthlichgrauen trachytischen Lava von Aden in Arabien (von den dortigen Basaltlaven durchaus verschieden), welche mir kürzlich von F. Stolicjka in Calcutta übersandt wurde.

Diese Beobachtungsreihe bietet hinreichend Grund zu der Vermuthung, dafs sich der Trydymit durch mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen noch vielfach werde nachweisen lassen. Freilich liegen mir zahlreiche Trachytpräparate vor, in denen sich die geschilderten charakteristischen Gruppen vorläufig nicht aufspüren liefsen. Sind auch

Digitized by Google

die bisherigen Resultate noch keineswegs umfassend genug, um über das Verbreitungsgebiet des Tridymits eine Abstraction zu gestatten, so will es doch bis jetzt scheinen, dafs derselbe den ältern Massengesteinen überhaupt fremd und unter den jüngern in den verhältnifsmäfsig basischern nicht zugegen sey. So weit sich bis jetzt übersehen läfst sind vorzugsweise Trachyte mit Sanidin und kieselsäurereichern Plagioklasen die Heimath des Tridymits, der sich mehr der Hornblende als dem Augit zugesellt, aber bisher mit Olivin — wie der Quarz — noch nicht zusammengefunden wurde. Die reichliche Ausscheidung von makroskopischen Quarzkrystallen in den Trachyten scheint einer daneben vor sich gehenden Ausbildung von Tridymit nicht eben günstig gewesen zu seyn, gleichfalls nicht die Erstarrung zu einem Gestein, welches noch viel Glas in seiner Grundmasse zurückbehalten hat.

Ausführliche Angaben über den mikroskopischen Tridymit nebst Abbildung finden sich in den »Mikro-mineralogischen Mittheilungen«, welche demnächst in dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie usw. erscheinen werden.

XV. *Akustische Anziehung und Abstofsung* [1]); *von K. H. Schellbach.*

Die Schallschwingungen eines elastischen Mittels ziehen specifisch schwerere Körper nach dem Mittelpunkte der Erschütterung hin und stofsen specifisch leichtere ab.

Um diesen Satz experimentell zu begründen, wurde ein kleiner zwei Decimeter hoher Ballon aus Goldschlägerhaut mit atmosphärischer Luft gefüllt und an einem Zwirnfaden aufgehängt. Ein zweiter ebensolcher mit Wasserstoffgas gefüllter Ballon war mit Hülfe eines Fadens an einem Tische befestigt, um ihn am Emporsteigen zu hindern. Sobald man die früher erwähnte Stimmgabel in der Entfer-

(1 Siehe Ann. Bd. 139, S. 670 und Bd. 140, S. 325.

Digitized by Google

nung von ein bis zwei Centimeter von diesen Ballons in Schwingungen versetzte, näherte sich der erste bis zur Berührung mit dem Resonanzkästchen und der zweite wurde heftig zurückgestofsen. Diese Abstofsung fand auch statt, wenn der Kopf des Ballons vermittelst eines Fadens an einem Stative befestigt und der Fufs mit etwas Wachs, welches an einem Faden hing, beschwert wurde, so dafs also das ganze System das Bestreben hatte, zu sinken.

Um den Satz weiter zu prüfen, wurde ein grofser Glascylinder mit Kohlensäure gefüllt und einer der erwähnten Ballons zum Theil mit atmosphärischer Luft, zum Theil mit Leuchtgas gefüllt, so dafs er in der Kohlensäure schweben blieb und nur die äufserste Spitze aus dem Cylinder hervorragte. Die tönende Stimmgabel stiefs auch diesen Ballon deutlich ab.

Ich habe bisjetzt noch nicht Zeit gehabt auch den Einfluſs des früher erwähnten Spaltes auf dieses System zu prüfen.

Nachträglich erlaube ich mir zu erwähnen, dafs der Einfluſs eines solchen Spaltes sich selbst in einer Entfernung von sechs Decimeter nachweisen liefs.

Der gröfste Theil der früher beschriebenen Versuche kann übrigens mit einer Glasglocke, wie sie sich in den Haushaltungen vorfindet, und mit einer gewöhnlichen leicht beweglichen Magnetnadel ausgeführt werden.

Ein kleines Schlagwerk, dessen Hammer durch den elektrischen Strom in Bewegung gesetzt wird, zeigt die Erscheinung der Anziehung eines beweglichen Papierstreifens in sehr regelmäfsiger Weise, so dafs, wenn der Klöppel einige Minuten lang gewirkt hat, das Papier bis zur Berührung mit der Glocke herangezogen worden ist.

Für die Beurtheilung der Erscheinungen, welche die sogenannten sensitiven Flammen darbieten, ist durch die mitgetheilten Beobachtungen jetzt ein sicherer Standpunkt gewonnen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

1870. ANNALEN No. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXL.

I. *Thermochemische Untersuchungen; von Julius Thomsen* [1]).

VI. Ueber die Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure.

Von den organischen Säuren habe ich, aufser der Cyanwasserstoffsäure, über welche ich im Abschnitt II berichtet habe, und der Kohlensäure, welche Gegenstand des nächsten Abschnittes werden wird, noch sechs Stück untersucht. Es sind diefs die beiden einbasischen Säuren: Ameisensäure und Essigsäure, die drei zweibasischen Säuren: Oxalsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure, und die dreibasische Citronensäure.

Wie es nach dem Verhalten der schon beschriebenen Säuren zu erwarten war, steigt die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation des Natrons mittelst dieser Säuren proportional oder fast proportional mit der Menge der Säure bis diese für jedes Molecül Natronhydrat (oder Aequivalent Natron) bezugsweise 1, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei- oder dreibasische ist.

Die Wärmeentwicklung, welche bei diesem Verhältnifs der Natron- und Säuremenge stattfindet, ist als die eigentliche Neutralisationswärme zu betrachten. Bezeichnet Q das Molecül der Säure, so läfst sich die Neutralisationswärme durch (Na Aq, α Q Aq) bezeichnen, und es ist dann nach dem unten mitgetheilten Detail meiner Versuche über diese Säure:

1) Die fünf ersten Abtheilungen dieser Arbeit finden sich in Bd. 138, S. 65, 201 und 497, Bd. 139, S. 193 und Bd. 140, S. 88.

Digitized by Google

Q	α	(Na Aq, α Q Aq)
Ameisensäure	1	13200^c
Essigsäure		13155
Oxalsäure	$\frac{1}{2}$	14139
Bernsteinsäure		12078
Weinsteinsäure		12657
Citronensäure	$\frac{1}{3}$	12735

Die Neutralisationswärme der Ameisensäure und der Essigsäure sind demnach gleich grofs, ebenfalls diejenige der Weinsäure und der Citronensäure; dagegen weicht die Neutralisationswärme der Oxalsäure und der Bernsteinsäure stark von einander ab.

Verglichen mit der Mehrzahl der schon früher besprochenen Säuren zeigen diese Säuren, mit Ausnahme der Oxalsäure, eine ziemlich geringe Neutralisationswärme.

Wenn die zur Neutralisation verwendete Säuremenge für die drei Gruppen von Säuren bezugsweise 1, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Molecül überschreitet, tritt eine nicht bedeutende Aenderung in der Neutralisationswärme hervor, die für die Essigsäure und Bernsteinsäure sich als eine Vermehrung der Wärmeentwickelung, bei der Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure als eine Verminderung derselben zeigt. Mit der Ameisensäure ist der Versuch nicht angestellt. Wir wollen diese Zahlen etwas näher betrachten.

Nach den unten mitgetheilten Versuchen No. 196 und No. 221 bis 222 ist, wenn Q ein Molekül *Essigsäure* bezeichnet, die Wärmeentwicklung bei verschiedenem Verhältnifs des Natron zur Säure folgende:

Q	α	(Na Aq, α Q Aq)	(α Na Aq, Q Aq)
Essigsäure	$\frac{1}{2}$	6585^c	6616^c
	1	13155	13155
	2	13233	13170

Bei der Essigsäure bringt das zweite Aequivalent (oder Molecül) Säure eine Wärmeentwicklung von nur 78^c hervor, während die Neutralisationswärme 13155^c beträgt.

Digitized by Google

Ein zweites Aequivalent Natron, zum neutralen Salze hinzugesetzt, bringt keine Wärmeentwicklung hervor.

Für die *Oxalsäure* habe ich (Versuch No. 200 bis 206) folgende Werthe erhalten, indem Q ein Molekül oder zwei Aequivalent Oxalsäure bezeichnet:

Q	α	(Na Aq, α Q Aq)	(α Na Aq, Q Aq)
Oxalsäure	$\frac{1}{4}$	7125^c	
	$\frac{1}{2}$	14139	6904^c
	1	13844	13844
	2	13808	28278
	4		28500

Während das erste halbe Molecül Oxalsäure eine Wärmeentwicklung von 14139^c giebt, bringt dagegen das zweite halbe Molecül eine Wärmeabsorption von 295^c hervor. Ein ähnliches Verhalten haben wir schon bei der Schwefelsäure, Selensäure und Fluorwasserstoffsäure kennen gelernt. Umgekehrt steigt die Wärmeentwicklung beim Zusatz von Natronhydrat zur Oxalsäure proportional der Natronmenge bis diese zwei Aequivalente beträgt; eine fernere Vermehrung der Natronmenge bringt nur eine höchst geringe Vermehrung der Wärmeentwickelung hervor.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die *Weinsäure*, wie es aus folgenden Zahlen hervorgeht. (Versuch No. 210 bis 213.)

Q	α	(Na Aq, α Q Aq)	(α Na Aq, Q Aq)
Weinsäure	$\frac{1}{3}$	8615^c	
	$\frac{1}{2}$	12657	
	1	12442	12442^c
	2		25314
	3		25845

Auch hier erreicht die Wärmeentwickelung, welche ein Aequivalent Natronhydrat durch Neutralisation mit Weinsäure giebt, ein Maximum, wenn $\frac{1}{2}$ Molecül Säure zugegen ist; denn das zweite halbe Molecül Säure giebt eine Absorption von 215^c. Wird umgekehrt ein Molecül Säure mit Natron neutralisirt, steigt die Wärmeentwickelung fast

Digitized by Google

gleich stark für das erste und zweite Aequivalent Natron, und damit ist der Neutralisationsprocefs beendet; denn das dritte Aequivalent Natron giebt nur 531^{c} oder etwa 2 Proc. der ganzen Wärmeentwickelung.

Etwas abweichend scheint die *Bernsteinsäure* sich zu verhalten; aus den Versuch No. 207 bis 209 geht folgendes hervor:

Q	α	(Na Aq, α Q Aq)	(α Na Aq, Q Aq)
Bernsteinsäure	$\frac{1}{4}$	6096^{c}	—
	$\frac{1}{2}$	12078	—
	1	12400	12400^{c}
	2	—	24156
	4	—	24384

Während bei der Oxalsäure und der Weinsäure die Wärmeentwicklung ihr Maximum erreicht, wenn $\frac{1}{2}$ Molecül Säure gegen ein Aequivalent Natronhydrat auftritt, giebt das zweite halbe Molecül Bernsteinsäure eine Vermehrung der Wärmeentwickelung um etwa 3 Proc.

Die *Citronensäure* ist eine dreibasische Säure und zeigt deshalb ein von den genannten Säuren abweichendes Verhalten. Die Versuche sind unter No. 214 bis 220 mitgetheilt und geben folgende Resultate:

Q	α	(Na Aq, α Q Aq)	(α Na Aq, Q Aq)
Citronensäure	$\frac{1}{6}$	6939^{c}	—
	$\frac{1}{3}$	12735	—
	$\frac{1}{2}$	12489	—
	1	12420	12420^{c}
	2	—	24978
	3	—	38205
	6	—	41634

Wenn ein Aequivalent Natronhydrat mit Citronensäure neutralisirt wird, so wächst die Wärmeentwicklung der Säuremenge fast proportional bis diese $\frac{1}{3}$ Molecül beträgt und erreicht dann ihr Maximum 12735^{c}; dagegen bringt das zweite und dritte Drittel Molecül der Säure eine Wärmeabsorption von etwa 2 Proc. der Neutralisationswärme

Digitized by Google

hervor. Dieses Verhalten stimmt demnach ganz mit dem bei der Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Selensäure und anderen Säuren beobachtete, indem bei diesen Säuren das Maximum der Wärmeentwickelung erreicht wird, wenn das normale Salz gebildet wird. Wird umgekehrt 1 Molecül Citronensäure mit Natron gesättigt, so steigt die Wärmeentwickelung fast proportional der Natronmenge, bis diese drei Aequivalente beträgt; aber auch über drei Aequivalente hinaus ist eine Wärmeentwickelung, denn die drei nächsten Aequivalente Natron geben eine Vermehrung der Wärmeentwickelung von 3429^c oder etwa 28 Proc. derjenigen Wärmemenge, welche ein Aequivalent Natron entwickelt.

Das thermische Verhalten der Citronensäure ist ganz abweichend von demjenigen der Orthophosphorsäure und der Arsensäure, welche ebensowohl als jene Säure dreibasische Salze bilden. Vergleichen wir erst die Wärmeentwickelung, welche ein Aequivalent Natron mit wachsender Menge der Säure giebt, so erhalten wir, indem Q ein Molecül der Säuren bezeichnet, nach den im Abschnitt V mitgetheilten Untersuchungen über die letztgenannten Säuren, folgendes Resultat:

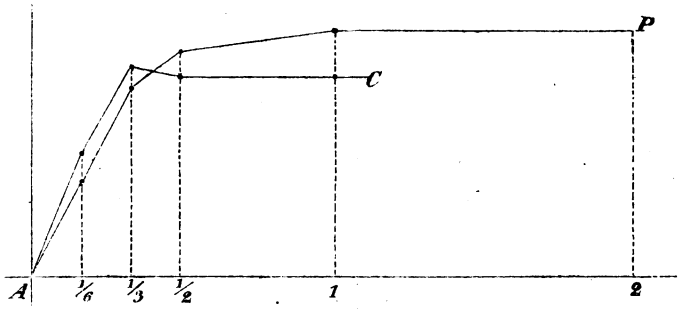
(Na Aq, α Q Aq)

α	Citronensäure	Phosphorsäure	Arsensäure
$\frac{1}{6}$	6939^c	5880^c	6233^c
$\frac{1}{3}$	12735	11343	11972
$\frac{1}{2}$	12489	13539	13790
1	12420	14829	14994
2	—	14658	14724

Während das Maximum der Wärmeentwickelung, welches ein Aequivalent Natron durch die Reaction der Säure entwickeln kann, bei der Citronensäure schon mit $\frac{1}{3}$ Molecül Säure erreicht ist, tritt es bei der Phosphorsäure und Arsensäure erst mit dem vollen Molecül der Säure ein; wird diese Menge der Säure überschritten, tritt in allen drei Fällen eine Verminderung der Wärmeentwickelung hervor.

Digitized by Google

Eine graphische Darstellung zeigt das verschiedene Verhalten der genannten Säuren aufs deutlichste. In der beistehenden Figur sind die Molecüle der Säure als Abscissen



und die Wärmeentwickelung als Ordinaten eingelegt. Es ist *AC* die Curve für die Citronensäure und *AP* die Curve für die Phosphorsäure, mit welcher die Arsensäure fast ganz übereinstimmend ist. Ein Blick auf die Figur zeigt sogleich, dafs die beiden Functionen einem ganz verschiedenen Gesetz gehorchen.

Vergleicht man die Wärmeentwickelung, welche durch die Reaction von einem Molecül der Säure auf verschiedene Mengen Natron entwickelt wird, so haben wir folgende Resultate:

(α Na Aq, Q Aq)

α	Citronensäure	Phosphorsäure	Arsensäure
$\frac{1}{2}$	—	7329^c	7362^c
1	12420^c	14829	14994
2	24978	27078	27580
3	38205	34029	35916
6	41634	35280	37400

Es ist anfangs die von der Citronensäure entwickelte Wärmemenge bedeutend geringer als diejenige, welche die beiden andern Säuren entwickeln; vom dritten Aequivalente Natron an verändert sich aber das Verhältnifs, und die Citronensäure zeigt dann eine bedeutend gröfsere Wärmeentwickelung als die beiden anderen Säuren.

Digitized by Google

Die Differenz der obenstehenden Zahlen geben nun die Wärmemenge, welche das erste, zweite und dritte Aequivalent Natron mit einem Molecül der Säure entwickeln; man erhält dann für

Natron	Citronensäure	Phosphorsäure	Arsensäure
1. Aeq.	12420^{e}	14829^{e}	14994^{e}
2. Aeq.	12558	12249	12586
3. Aeq.	13227	6951	8336
4., 5. und 6. Aeq.	3429	1251	1484
Summa	41634	35280	37400

Mit einem Molecül Citronensäure entwickelt das erste, zweite und dritte Aequivalent Natron annähernd dieselbe, aber doch vom ersten bis zum dritten Aequivalent etwas steigende Wärmemenge. Dagegen entwickelt ein Molecül Phosphorsäure oder Arsensäure mit dem ersten Aequivalent Natron eine gröfsere Wärmemenge als mit dem zweiten, und mit diesem eine weit gröfsere Wärmemenge als mit dem dritten Aequivalent Natron.

Es zeigt dieses, dafs die Constitution der Citronensäure einerseits, der Phosphorsäure und Arsensäure andererseits eine verschiedene ist, was auch mit den neuen chemischen Ansichten in Harmonie steht.

Die Citronensäure ist eine wohl charakterisirte dreibasische Säure; die drei Atome basischen Wasserstoff, welche das Hydrat enthält, haben alle denselben Werth und lassen sich gleich leicht durch Metall ersetzen; deshalb ist die Wärmeentwickelung, welche bei der successiven Reaction der drei Molecüle Natronhydrat entsteht, nahezu dieselbe. Bei der Orthophosphorsäure und Arsensäure ist es aber anders; in diesen Säuren haben die drei Atome des basischen Wasserstoffs nicht denselben Werth, die zwei Atome lassen sich weit leichter als das dritte Atom durch Metall ersetzen. Diese Säuren sind demnach eher als zweibasisch-dreiatomige Säuren zu betrachten; die Wärmeentwickelung, welche bei der Reaction der beiden ersten Natronmolecüle entsteht, ist

Digitized by Google

deshalb nicht sehr verschieden, dagegen ist die Wärmeentwicklung des dritten Molecüls Natronhydrat bedeutend geringer. Bekanntlich zeigt die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons eine schwach alkalische Reaction, obgleich es nur zwei Aequivalente Natron enthält; von einer eigentlichen Neutralisation durchs dritte Aequivalent kann demnach nicht die Rede seyn.

Die *Avidität* einiger dieser Säuren habe ich zu bestimmen versucht. Es wurde, wie ich es schon früher näher besprochen habe, die Wärmetönung bei den entgegengesetzten Reactionen, der Säure auf schwefelsaures Natron und der Schwefelsäure auf Natronsalz der respectiven Säure, bestimmt. Die Differenz dieser beiden Wärmetönungen sollte dann die Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren gleich seyn. Die Uebereinstimmung der beiden Bestimmungen dieser Differenz ist aber nicht so vollständig, wie ich sie für die schon früher besprochenen Säuren gefunden habe. Die Ursache ist wahrscheinlich die, dafs die Säuren, deren Avidität durchgehends gering ist, eine gewisse Trägheit bei der Zersetzung zeigen, so dafs die Zersetzung in den beiden Fällen nicht dieselbe Gränze erreicht. Die Differenzen der den beiden entgegengesetzten Reactionen begleitenden Wärmetönung ist nämlich geringer als die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren, was darauf hindeutet, dafs die Zersetzung in den beiden Fällen nicht so vollständig wird, dafs die beiden Flüssigkeiten als identisch angesehen werden könnten.

Aus den unten mitgetheilten Versuchen No. 223 bis 230 gehen folgende Zahlen hervor, worin

Q = ein Molecül Säure

$a = (\dot{N}a\ \alpha\, Q\, Aq,\ \ddot{\dot{S}}\, Aq)$

$b = (\dot{N}a\ \ddot{\dot{S}}\, Aq,\ \alpha\, Q\, Aq)$

$c = (\dot{N}a\, Aq,\ \ddot{\dot{S}}\, Aq) - (\dot{N}a\, Aq,\ \alpha\, Q\, Aq)$

Digitized by Google

Q	α	a	b	a — b	c
Oxalsäure	$\frac{1}{2}$	485^c	— 945^c	1431^c	1550^c
Essigsäure	1	2268	— 150	2418	2534
Citronensäure	$\frac{1}{3}$	2406	— 324	2730	2954
Weinsäure	$\frac{1}{2}$	2340	— 375	2715	3032

Die Avidität läfst sich aus diesen Zahlen nur sehr approximativ bestimmen; man findet

Säure	Avidität
Oxalsäure	0,26
Weinsäure	0,05
Citronensäure	0,05
Essigsäure	0,03.

Als Einheit gilt bekanntlich diejenige der Chlorwasserstoffsäure. Mit Ausnahme der Oxalsäure zeigen diese Säuren demnach eine sehr geringe Avidität; die Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure sind in dynamischer Beziehung sehr schwache Säuren, sie lassen sich fast vollständig durch eine starke Säure wie Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure aus ihren Natronsalzen ausscheiden.

Ich gebe hier eine Zusammenstellung der Avidität der bis jetzt in dieser Beziehung untersuchten Säuren:

	Säure	Avidität
1 Mol.	Salpetersäure	1,00
1 »	Chlorwasserstoffsäure	1,00
1 »	Bromwasserstoffsäure	0,89
1 »	Jodwasserstoffsäure	0,79
$\frac{1}{2}$ »	Schwefelsäure	0,49
$\frac{1}{2}$ »	Selensäure	0,45
$\frac{1}{2}$ »	Oxalsäure	0,26
1 »	Ortho-Phosphorsäure	0,25
1 »	Fluorwasserstoffsäure	0,05
$\frac{1}{2}$ »	Weinsäure	0,05
$\frac{1}{3}$ »	Citronensäure	0,05
1 »	Essigsäure	0,03
1 »	Borsäure	0,01
1 »	Kieselsäure	0,00
1 »	Cyanwasserstoffsäure	0,00

Digitized by Google

Die Avidität ist demnach sehr verschieden grofs; sie ist am gröfsten für Salpetersäure und die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom und Jod; etwa nur halb so grofs für die Schwefelsäure und Selensäure; etwa ein Viertel für die Phosphorsäure und Oxalsäure. Bei den übrigen Säuren ist die Avidität nur sehr gering, höchstens einige Procent derjenigen der Chlorwasserstoffsäure. Während dieses nichts Befremdendes hat, bezüglich der organischen Säuren und der Borsäure und Kieselsäure, ist es sehr merkenswerth, dafs die Fluorwasserstoffsäure nur eine Avidität von 0,05 besitzt, während sie von allen Säuren die gröfste Neutralisationswärme zeigt. Wie ich schon früher besprochen habe, findet durchaus keine Verbindung zwischen der Neutralisationswärme und der Avidität statt. Auch steht die Basicität der Säuren in keiner Beziehung zur Avidität; denn die einbasischen Wasserstoffsäuren der Halogene und die Salpetersäure besitzen die gröfste, die ebenfalls einbasische Essigsäure dagegen eine sehr geringe Avidität, und dasselbe ist nur der Fall mit der Fluorwasserstoffsäure, welche gewöhnlich als einbasische Säure betrachtet wird.

Auf den folgenden Seiten sind die experimentellen Grundlagen der Neutralisationsversuche mit den besprochenen sechs Säuren tabellarisch zusammengestellt. In diesen Tabellen bezeichnet

$\overline{F}$	$C^2 H^2 O^4$	oder	1 Mol.	Ameisensäure
$\overline{Ac}$	$C^4 H^4 O^4$	»	»	Essigsäure
$\overline{Ox}$	$C^4 H^2 O^8$	»	»	Oxalsäure
$\overline{Su}$	$C^8 H^6 O^8$	»	»	Bersteinsäure
$\overline{Tr}$	$C^8 H^6 O^{12}$	»	»	Weinsteinsäure
$\overline{Ci}$	$C^{12} H^8 O^{14}$	»	»	Citronensäure.

Die Concentration der Lösungen geht aus den Tabellen hervor; denn es bezeichnet Aq die Anzahl Aequivalente Wasser, welche jedem Aequivalent Natron als Lösungsmittel diente, und Aq die Anzahl Aequivalente Wasser, welche ein Molecül Säure enthält. Die übrigen Bezeich-

Digitized by Google

nungen sind alle dieselben wie ich sie vorher benutzt habe. Es bezeichnet, wie bekannt, a und b die Wassermenge der beiden Theile des Calorimeters, und durch eine Hinzufügung von Na ist derjenige Theil bezeichnet, welcher die Natronlösung enthält.

(Na Aq, β Q Áq)

No.		Aq	Áq	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
196	(Na Aq, $\bar{F}$ Áq)	400	400	450	450	17°,1 17,1	17°,520 17,613	16°,440 16,545	18°,775 18,880	1647^c 1653	$\frac{1}{8}$	13200^c
197 198 199	(Na Aq, $\bar{A}c$ Áq)	200	200	450	450	17,4 17,2 17,1	17,467 17,217 16,962	17,500 17,277 17,100	21,076 20,860 20,632	3281 3298 3287	$\frac{1}{4}$	13155
200 201	(Na Aq, $\frac{1}{4}\bar{O}x$ Áq)	300	1200	450	450	17,2 17,2	17,725 17,610	17,580 17,490	18,955 18,845	1191 1184	$\frac{1}{6}$	7125
202 203	(Na Aq, $\frac{1}{2}\bar{O}x$ Áq)	300	600	450	450	17,5 17,0	17,730 17,700	17,845 17,780	20,370 20,320	2358 2355	$\frac{1}{6}$	14139
204 205	(Na Aq, $\bar{O}x$ Áq)	400	400	450	450	18,5 18,5	18,600 18,545	18,880 18,825	20,637 20,583	1730 1731	$\frac{1}{8}$	13844
206	(Na Aq, 2 $\bar{O}x$ Áq)	800	400	450	450	18,7 18,7	18,670 18,660	19,340 19,260	19,955 19,910	863 863	$\frac{1}{16}$	13808

Digitized by Google

No.		Aq	Áq	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro. Aeq.
					$\dot{Na}$							
207	($\dot{Na}$ Aq, $\frac{1}{4}\bar{Su}$ Áq)	400	800	300	600	19,0	18,930	19,445	20,385	1016	$\frac{1}{6}$	6096[c]
						19,0	18,765	19,375	20,285	1018		
						18,2	18,770	18,510	19,700	1014		
						19,0	18,828	19,225	20,665	1499		
208	($\dot{Na}$ Aq, $\frac{1}{2}\bar{Su}$ Áq)	400	800	450	450	19,0	18,645	18,685	20,312	1508	$\frac{1}{8}$	12078
						19,6	19,940	20,080	21,655	1506		
						19,6	18,945	19,200	20,740	1526		
					$\dot{Na}$							
209	($\dot{Na}$ Aq, $\bar{Su}$ Áq)	400	800	300	600	19,0	18,712	18,755	19,873	1037	$\frac{1}{12}$	12400
						19,0	18,700	18,785	19,880	1029		
						19,5	19,312	18,655	20,000	1034		
					$\dot{Na}$							
210	($\dot{Na}$ Aq, $\frac{1}{3}\bar{Tr}$ Áq)	300	600	360	540	16,6	16,610	16,525	18,440	1718	$\frac{1}{3}$	8615
						16,6	16,645	16,500	18,450	1728		
211												
212	($\dot{Na}$ Aq, $\frac{1}{2}\bar{Tr}$ Áq)	300	600	450	450	17,2	17,363	17,300	19,641	2109	$\frac{1}{6}$	12657
						17,2	17,370	17,125	19,560	2110		

Digitized by Google

No.		Aq	Áq	a	b	T	t_a	t_b	t_e	r	s	pro Aeq.
213	($\dot{Na}$ Aq, $\bar{Tr}^{t}$ Áq)	300	600	$\dot{Na}$ 300	600	17,2°	17,140°	17,420°	18,845°	1384	$\frac{1}{9}$	12442[c]
						17,2	17,145	17,245	18,725	1381		
214	($\dot{Na}$ Aq, $\frac{1}{4}$ $\bar{Ci}$ Áq)	300	1800	450	450	17,2	17,210	16,845	18,300	1165	$\frac{1}{6}$	6939
						17,2	17,145	16,825	18,235	1148		
215	($\dot{Na}$ Aq, $\frac{1}{3}$ $\bar{Ci}$ Áq)	300	900	450	450	17,0	17,330	16,660	19,313	2121	$\frac{1}{6}$	12735
216						17,0	17,350	16,780	19,387	2124		
217	($\dot{Na}$ Aq, $\frac{1}{2}$ $\bar{Ci}$ Áq)	300	600	450	450	17,0	17,255	16,750	19,281	2083	$\frac{1}{6}$	12489
218						17,0	17,230	16,860	19,320	2080		
219	($\dot{Na}$ Aq, $\bar{Ci}$ Áq)	300	300	450	450	16,8	16,800	16,885	19,112	2072	$\frac{1}{6}$	12400
220						16,8	16,830	16,930	19,145	2068		

In den Versuchen, in welchen t_e sich bedeutend von T entfernt, ist die Temperatur in Intervallen von einer Minute abgelesen, und dann der wirkliche Werth von t_e berechnet, wie ich es im Abschnitt I besprochen habe, indem dann

$$t_e = \tfrac{1}{5}(t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6) + (t_2 - t_6)$$

Die einzelnen Temperaturbestimmungen sind folgende:

Digitized by Google

No.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
	°	°	°	°	°	°
197	21,066	21,055	21,042	21,030	21,020	21,010
198	20,848	20,838	20,825	20,815	20,810	20,795
199	20,615	20,608	20,597	20,587	20,575	20,562
200	18,950	18,945	18,940	18,935	18,930	18,925
201	18,840	18,835	18,830	18,825	18,820	18,815
202	20,360	20,355	20,350	20,340	20,330	20,325
203	20,310	20,300	20,290	20,280	20,270	20,260
204	20,628	20,625	20,620	20,610	20,605	20,600
205	20,575	20,570	20,560	20,550	20,545	20,540
211	19,630	19,627	19,622	19,616	19,610	19,604
212	19,552	19,550	19,545	19,540	19,535	19,530
215	19,310	19,300	19,295	19,290	19,280	19,275
216	19,375	19,375	19,370	19,360	19,355	19,350
217	19,275	19,270	19,260	19,255	19,250	19,245
218	19,310	19,305	19,300	19,290	19,280	19,275
219	19,105	19,100	19,095	19,085	19,080	19,075
220	19,140	19,135	19,130	19,125	19,120	19,115

Die Berechnung der Versuche geschah in allen Fällen nach der Formel

$$r = a\,(t_c - t_a) + (b + p)\,(t_c - t_b) + \frac{a}{450}\,q^c.$$

In den Versuchen No. 169 und No. 207 bis 209 ist $p = 9{,}7^{gr}$ und $q = 10^c$; in allen übrigen Versuchen ist $p = 13^{gr}$ und $q = 0$.

Hieran reihen sich die Versuche über die Reaction des Natrons und der Essigsäure auf essigsaures Natron. Das Detail dieser Versuche ist folgendes:

(Na Ac Aq, Na Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
	°	°	°	°			
221	18,2	18,570	18,255	18,405	-4^c	$\frac{1}{6}$	15^c
	18,2	18,225	18,160	18,200	$+9$		

(Na Ac Aq, Ac Aq)

222	18,4	18,120	18,705	18,430	+13	$\frac{1}{6}$	78
	18,4	18,025	18,490	18,275	+13		

Digitized by Google

Es ist in diesen Versuchen $a = b = 450^{gr}$, $p = 13{,}7^{gr}$ und $q = 0$. Da die Neutralisationswärme der Essigsäure 13155^{c} ist, erhalten wir demnach

$$(2\,\dot{N}a\,Aq,\ Ac\,\overline{A}q) = 13170^{c}$$
$$(\dot{N}a\,Aq,\ 2\,\overline{A}c\,Aq) = 13233.$$

Zur Bestimmung der Avidität dieser Säuren wurde wie gewöhnlich die Wärmetönung bestimmt bei der Reaction von 1 Aequivalent Schwefelsäure auf 1 Aequivalent des Natronsalzes der fraglichen Säure, und bei der umgekehrten Reaction von 1 Aequivalent der Säure auf 1 Aequivalent schwefelsauren Natrons. Das Detail dieser Versuche ist folgendes:

Digitized by Google

($\dot{Na}$ Q Aq, $\ddot{S}$ Aq)

No.	Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
223	1 Mol. Essigsäure	20,0 20,1	20,410 20,255	20,010 19,845	20,610 20,450	378c 378	$\frac{1}{6}$	2268c
224	$\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure	19,8 19,7	20,285 20,270	20,030 19,560	20,228 19,990	78 84	$\frac{1}{6}$	486
225	$\frac{1}{2}$ Mol. Weinsäure	19,7 19,7	19,800 19,210	19,827 19,173	20,225 19,610	387 393	$\frac{1}{6}$	2340
226	$\frac{1}{3}$ Mol. Citronensäure	20,0 20,0	19,295 19,238	19,848 19,615	20,000 19,858	400 403	$\frac{1}{6}$	2406

($\dot{Na}\ \ddot{S}$ Aq, Q Aq)

227	1 Mol. Essigsäure	20,2 20,2	21,310 20,910	20,000 19,953	20,615 20,400	— 28 — 22	$\frac{1}{6}$	—150
228	$\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure	21,5 21,5	21,765 21,725	21,350 21,245	21,380 21,310	—159 —156	$\frac{1}{6}$	—945
229	$\frac{1}{2}$ Mol. Weinsäure	21,4 21,4	22,170 22,110	20,828 21,810	21,420 21,890	— 63 — 62	$\frac{1}{6}$	—375
230	$\frac{1}{3}$ Mol. Citronensäure	20,3 20,3	20,455 20,440	19,970 19,995	20,150 20,155	— 54 — 54	$\frac{1}{6}$	—324

Digitized by Google

In diesen Versuchen, deren Berechnung nach der gewöhnlichen Formel geschah, ist $a = b = 450^{gr}$, $p = 13^{gr}$ und $q = 0$.

VII. Ueber die Chromsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure.

Dafs diese drei Säuren in einer Gruppe zusammengestellt sind, ist nur deshalb geschehen, weil sie die letzten der ganzen Reihe von 31 Säuren sind, welche ich bezüglich der Neutralisation untersucht habe, und weil sie ihrem chemischen Verhalten zufolge sich nicht den üblichen Säuregruppen anschliefsen. Die beiden letzten Säuren sind zugleich luftförmige Säuren, die nur in geringem Grade in Wasser löslich sind und deshalb ein eigenthümliches Verfahren für die Untersuchung erfordern. Wie wir bald sehen werden, haben meine Untersuchungen für die Chromsäure und Kohlensäure keins von dem Verhalten der übrigen Säuren wesentlich Abweichendes erwiesen. Die Untersuchungen über die Schwefelwasserstoffsäure haben aber entscheidend dargelegt, dafs die *Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist*, was für die chemische Theorie, wie ich später zeigen werde, von grofser Bedeutung ist. Ich werde nun die Untersuchungen über die einzelnen Säuren mittheilen.

I. Die Chromsäure.

Das Bestreben der Chromsäure einerseits mit den Alkalien wasserfreie saure Salze, anderseits mit vielen Oxyden basische Salze zu bilden liefs ein eigenthümliches Verhalten dieser Säure erwarten, aber der Versuch hat ein den übrigen Säuren ganz analoges Verhalten dargelegt. Die Chromsäure war aus reinem bichromsaurem Kali durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und Zersetzung des chromsauren Silberoxyds mittelst Chlorwasserstoffsäure dargestellt; die Lösung war völlig frei von Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure. Die Chromsäurelösung wurde in der Stärke von $CrO^3 + 400\,HO$ angewandt; ihr Aequivalent

Digitized by Google

wog demnach 3650^{gr}. Es wurde die Wärmeentwickelung bestimmt bei der Reaction von $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aequivalenten Chromsäure auf 1 Aequivalent Natronhydrat, dessen Lösung ebenfalls die Stärke NaO + 400 HO hatte. Die Resultate sind die folgenden:

α	(α $\dot{Na}$ Aq, $\dddot{Cr}$ Aq)	($\dot{Na}$ Aq, α $\dddot{Cr}$ Aq)
$\frac{1}{2}$	6567^c	6291^c
1	12360	12360
2	12582	13134

Wenn ein Aequivalent Chromsäure mit Natron gesättigt wird, steigt die Wärmeentwickelung fast proportional mit der Natronmenge, bis diese ein Aequivalent beträgt und ist dann 12360^c; das zweite Aequivalent Natron bringt aber nur 222^c oder kaum 2 Proc. der Neutralisationswärme hervor. Wenn umgekehrt ein Aequivalent Natron mit Chromsäure gesättigt wird, steigt ebenfalls die Wärmeentwickelung fast proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent beträgt; das zweite Aequivalent der Säure bringt nur 774^c oder etwa 6 Proc. der Neutralisationswärme hervor.

Von der Schwefelsäure und Selensäure, mit welchen Säuren die Chromsäure einigermafsen verwandt ist, trennt sie sich erstens durch ihre weit geringere Neutralisationswärme (diejenige der Schwefelsäure beträgt für denselben Verdünnungsgrad 15516^c), zweitens durch die 6 Proc. betragende Wärmeentwickelung des zweiten Säureaequivalents, während das zweite Aequivalent der genannten Säuren eine Wärmeabsorption hervorbringt, die für die Schwefelsäure 6 Proc. und für die Selensäure 3 Proc. der Neutralisationswärme beträgt.

Dafs die Chromsäure ihren Neutralisationspunkt für gleiche Aequivalente Säure und Natron hat, und dafs sie, in der neuern Sprache der Chemie, eine zweibasische Säure ist, geht unzweideutig aus den Versuchen hervor.

Ich gebe jetzt das Detail der hiehergehörigen Versuche:

Digitized by Google

($\dot{N}a$ Aq, α $\dddot{C}r$ Aq)

No.	α	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
		$\dddot{C}r$	$\dot{N}a$							
231	$\frac{1}{2}$	300	600	18,6	18,850	18,577	19,813	1049^c	$\frac{1}{6}$	6291^c
				18,6	18,860	18,385	19,687	1048		
232	1	450	450	18,8	18,900	18,878	20,578	1547	$\frac{1}{8}$	12360
				18,8	18,905	18,800	20,537	1543		
		$\dot{N}a$	$\dddot{C}r$							
233	2	300	600	18,8	18,950	18,912	20,123	1097	$1\frac{1}{2}$	13134
				18,8	18,975	18,915	20,127	1092		

Es ist in diesen Versuchen $p = 9^{gr},7$ und $q = 10^c$; die Berechnung geschieht nach der Formel

$$r = a\,(t_c - t_a) + (a + p)\,(t_c - t_b) + \frac{a}{450}\,q.$$

Das Aequivalent des Chroms ist bei der Analyse der Lösung zu 26,2 angenommen.

Digitized by Google

II. Die Kohlensäure.

Da die Kohlensäure unter gewöhnlichem Luftdruck nur sehr wenig in Wasser löslich ist, und da alle bisher mitgetheilten Versuche auf die in Wasser gelösten Säuren bezogen sind, so war es nothwendig die *Absorptionswärme bei der Lösung der Kohlensäure in Wasser* zu bestimmen. Die Lösung der Kohlensäure geschah bei gewöhnlichem Luftdruck in einer geschlossenen Glaskugel von 500 Cubikcentimeter Inhalt, welche im Innern des Calorimeters angebracht wurde. Die Temperatursteigung wurde beobachtet, und die Menge der absorbirten Kohlensäure gleich nach Ende des Versuchs bestimmt mittelst eines speciell dazu hergestelten Apparats, dessen ich mich für eine grofse Anzahl von Bestimmungen bedient habe, und den ich gelegentlich beschreiben werde; das Grundprincip ist dasselbe wie gewöhnlich, nämlich Entwickelung der Säure im luftförmigen Zustande und darauf folgende Absorption durch Natron; nur war eine specielle Einrichtung des Apparats zur Erzielung genauer Resultate nothwendig. Da die Temperatur bei der Absorption der Kohlensäure in Wasser nur etwa $0^{0},2$ steigt, war es nothwendig jede fremde Wärmequelle zu beseitigen. Die Kohlensäure wurde erst durch Wasser von derselben Temperatur wie die Luft geleitet, um mit Wasserdampf gesättigt zu werden, denn in diesem Zustande tritt auch der nicht absorbirte Theil der Säure aus dem Calorimeter heraus. Durch vorläufige Versuche hatte ich die Erfahrung gemacht, dafs, wenn das Wasser in der Glaskugel, die als Calorimeter diente, gleiche Temperatur wie die Luft hatte, ein mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom 15 Minuten lang durch das Wasser der Glaskugel streichen konnte, ohne dafs die Temperatur desselben sich um $0^{0},002$ änderte. Ebenfalls hatte ich die Beobachtung gemacht, dafs, wenn das Wasser sich mit Kohlensäure im Calorimeter gesättigt hatte, die Kohlensäure 15 Minuten durchs Calorimeter streichen konnte, ohne eine Aenderung der Temperatur hervorzubringen. Um aber mögliche Unregelmäfsigkeiten

Digitized by Google

bei einem durch einer längeren Zeit ausgedehnten Versuch zu vermeiden, wurde das Wasser nicht ganz mit Kohlensäure gesättigt, denn vorläufige Versuche hatten mir gezeigt, dafs die Kohlensäure anfangs ziemlich rasch vom Wasser absorbirt wird, das Wasser in 6 Minuten sich bis etwa zwei Drittel sättigt, und dafs es deshalb genauer seyn würde nicht das Maximum der Sättigung abzuwarten. Der Versuch beginnt deshalb damit, dafs kohlensäurefreie, feuchte atmosphärische Luft durch das Wasser geleitet wird, um die nöthige Bewegung desselben hervorzubringen; sobald die Temperatur constant geworden ist, tritt der Kohlensäurestrom statt des Luftstroms ein, und der Versuch wird nun 5 bis 6 Minuten hindurch fortgesetzt, alsdann die Temperatursteigung notirt und das Wasser der Analyse unterworfen. In den drei unten als No. 234 mitgetheilten Versuchen war die Temperatursteigung im Mittel $0^0{,}186$, die absorbirte Kohlensäure im Mittel $0{,}640^{grm}$ ($1{,}422^{grm}$ pro Liter Wasser) und das Resultat

$$(\ddot{C}, Aq) = 2941^c$$

mit einer Abweichung von $+16^c$ und -24^c vom Mittel.

Wenn ich in einem späteren Abschnitte über die Hydrate und das Verhalten derselben zum Wasser berichten werde, komme ich auf die Bedeutung dieser Gröfse zurück. Hier habe ich sie nur mitgetheilt, um sie für den vorliegenden Zweck benutzen zu können.

Zur Bestimmung der Neutralisationsphänomene der Kohlensäure wurden drei Versuchsreihen angestellt. Die erste Versuchsreihe hatte den Zweck die eigentliche Neutralisationswärme zu bestimmen; es wurde der Versuch ganz auf dieselbe Weise ausgeführt wie derjenige zur Bestimmung der Wärmeentwickelung bei der Absorption von Kohlensäure in Wasser, nur dafs das Gefäfs des Calorimeters Natronlösung anstatt Wasser enthielt. Die Stärke der Natronlösung betrug $\dot{N}aO + 400\,H\dot{O}$. Aus den unten als No. 235 mitgetheilten vier Versuchen, in welchen die Menge der absorbirten Kohlensäure von 0,914 bis $1{,}714^{grm}$ variirte, resultirt die

Digitized by Google

durch *Neutralisation der luftförmigen Kohlensäure* mittelst Natron entwickelte Wärmemenge

$$(\dot{Na}\,Aq,\ \ddot{C}) = 13033^c$$

mit einer Abweichung von $+ 138^c$ und $- 140^c$ vom Mittel. Ziehen wir von dieser Gröfse die durch die Absorption der Säure entwickelte Wärmemenge

$$(\ddot{C},\ Aq) = 2941^c$$

ab, so erhalten wir die durch *Neutralisation von Kohlensäurewasser* mit Natronlösung entwickelte Wärmemenge, oder

$$(\dot{Na}\,Aq,\ \ddot{C}\,Aq) = 10092^c.$$

In der zweiten Versuchsreihe wurde doppeltkohlensaures Natron mit einer aequivalenten Menge Natron versetzt, um die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme des zweiten Aequivalents Kohlensäure zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die Natronlösung, $\dot{Na} + 400\,\dot{H}$, mit Kohlensäure übersättigt, der Ueberschufs der Kohlensäure durch atmosphärische Luft ausgetrieben, und die Lösung nach ausgeführter Analyse genau auf die Zusammensetzung $\dot{Na}\,\ddot{C}^2 + 400\,\dot{H}$ gebracht. Die also gewonnene Lösung wurde alsdann mit einer aequivalenten Menge Natronlösung in dem gewöhnlichen Calorimeter gemischt und die Wärmetönung bestimmt; es resultirt aus den unten angegebenen Versuchen No. 236, dafs

$$(\dot{Na}\,\ddot{C}^2\,Aq,\ \dot{Na}\,Aq) = 9168^c$$

mit einer Abweichung von $\pm 8^c$ vom Mittel. Da nun nach den von mir entwickelten Grundprincipien

$$(\dot{Na}\,Aq,\ 2\,\ddot{C}\,Aq) + (\dot{Na}\,\ddot{C}^2\,Aq,\ \dot{Na}\,Aq) = 2\,(\dot{Na}\,Aq,\ \ddot{C}\,Aq)$$

ist, so folgt

$$(\dot{Na}\,Aq,\ 2\,\ddot{C}\,Aq) = 11016^c$$

und ferner

$$(\dot{Na}\,\ddot{C}\,Aq,\ \ddot{C}\,Aq) = 924^c.$$

Digitized by Google

Die dritte Versuchsreihe umfafst die Versuche bezüglich der Reaction von Natron auf eine aequivalente Menge einfach kohlensaures Natron. Die Versuche No. 237 geben

$$(\dot{Na}\,\ddot{C}\,Aq,\ \dot{Na}\,Aq) = 204^c.$$

Da nun

$$(\dot{Na}\,Aq,\ \ddot{C}\,Aq) + (\dot{Na}\,\ddot{C}\,Aq,\ \dot{Na}\,Aq) = 2\,(\dot{Na}\,Aq,\ \tfrac{1}{2}\,\ddot{C}\,Aq),$$

so folgt

$$(\dot{Na}\,Aq,\ \tfrac{1}{2}\,\ddot{C}\,Aq) = 5148^c.$$

Die Neutralisationsphänomene der Kohlensäure lassen sich demnach folgendermafsen schematisch ausdrücken:

α	$(\dot{Na}\,Aq,\ \alpha\,\ddot{C}\,Aq)$	$(\alpha\,\dot{Na}\,Aq,\ \ddot{C}\,Aq)$
$\frac{1}{2}$	5148^c	5508^c
1	10092	10092
2	11016	10296

oder in Worten:

1) *Wenn ein Aequivalent Natron in wäfsriger Lösung mit einer wäfsrigen Lösung von Kohlensäure gesättigt wird, so steigt die Wärmemenge fast proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent beträgt und ist dann* 10092^c. *Das zweite Aequivalent Kohlensäure bringt eine Wärmeentwicklung von etwa* 9 *Proc. der Neutralisationswärme hervor.*
2) *Wenn ein Aequivalent Kohlensäurewasser mit Natronlösung neutralisirt wird, so steigt die Wärmemenge fast proportional der Natronmenge, bis diese ein Aequivalent beträgt; ein zweites Aequivalent Natron vermehrt die Wärmeentwickelung nur um* 2 *Proc.*
3) *Wird statt wäfsriger Kohlensäure die Säure im luftförmigen Zustande angewandt, so ist die Wärmeentwickelung um* 2941^c *gröfser für jedes Aequivalent der Säure, weil ein Aequivalent Kohlensäure durch Absorption im Wasser* 2941^c *entwickelt.*

Das ganze Verhalten der Kohlensäure erinnert sehr an dasjenige der schwefligen und selenigen Säuren; ich werde

Digitized by Google

später auf die wahrscheinliche Ursache dieser Analogie zurückkommen.

Ein ganz besonderes Interesse haben die eben gewonnenen Zahlen dadurch, dafs sie mit denen, welche ich für die Borsäure bestimmt habe (siehe Abschnitt IV), fast vollständig übereinstimmen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Neutralisationsversuche mit der Kohlensäure und der Borsäure in abgerundeten Zahlen zusammengestellt; die zwei letzten Ziffern sind weggelassen, weil sie immer als unsicher zu betrachten sind, und die Resultate sind demnach in Hunderten von Wärmeeinheiten ausgedrückt, was durch die beiden Punkte hinter der Zahl angedeutet wird.

$(\alpha \dot{N} Aq, Q Aq)$

Q	α					
	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	3
CO^2	—	55..	101..	—	103..	—
BO^3	32..	55,5	100	102..	—	103..

$(\dot{N}a Aq, \alpha Q Aq)$

Q	α					
	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{3}$	1	2	4
CO^2	—	51..	—	101..	110..	—
BO^3	34..	—	68..	100	111	129..

Die Uebereinstimmung zwischen diesen Zahlen ist fast vollständig. Durch dieses unerwartete Resultat hat ein von mir schon vor Jahren gefafster Gedanke bezüglich der Constitution der Borsäure sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen; es ist nämlich meine Meinung, dafs das Aequivalent des Bors 10 (das Atom 20), und dafs die Formel der Borsäure BO^2 seyn müsse. Ich bin jetzt mit Untersuchungen beschäftigt, um die Frage näher entscheiden zu können.

Digitized by Google

Ich gebe jetzt das Detail der eben genannten Versuche.

(CO^2, Aq)

No.	T	t_1	t_2	c	pro Aeq.	
				gr		
234	18,8	18,695	18,870	0,601	2948c	2941c
	18,4	18,295	18,485	0,659	2917	
	19,0	18,912	19,105	0,660	2957	

Die Wassermenge des Calorimeters ist $a = 450^{gr}$; das Aequivalent des Calorimeters $p = 14{,}6$; t_1 und t_2 sind die Temperaturen vor und nach der Absorption der Kohlensäure; c ist das Gewicht der absorbirten Kohlensäure in Grammen. Das Resultat berechnet sich nach der Formel

$$R = (a + p)(t_2 - t_1) \cdot \frac{22}{c}.$$

Die Versuche über die Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge sind die folgenden:

$(\dot{N}a\ Aq, \ddot{C})$

No.	T	t_1	t_2	c	pro Aeq.	
				gr		
235	18,3	17,502	18,690	0,914	13171c	13033c
	18,2	17,600	18,890	1,008	12968	
	18,8	17,672	19,888	1,714	13101	
	18,5	17,858	19,255	1,093	12893	

Das Calorimeter fafste 450^{gr} Natronlauge von der Stärke $\dot{N}a + 400\ \dot{H}$; es ist demnach $a = 446$. Die übrigen Gröfsen und die Formel für die Berechnung sind dieselben wie beim Versuch No. 234.

$(\dot{N}a\ \ddot{C}^2\ Aq, \dot{N}a\ Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
236	18,7	18,195	18,205	19,450	1147c	$\frac{1}{8}$	9168c
	18,7	18,185	18,300	19,490	1145		

Digitized by Google

Die Versuche sind nach der Mischungsmethode in dem in Abschnitt I. beschriebenen Calorimeter angestellt. Es ist $a = b = 450^{gr}$, $p = 9{,}7^{gr}$ und $q = 10^{c}$. Die Formel für die Berechnung ist

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_e - t_b) + \frac{a}{450} q.$$

$(\dot{N}a\,\ddot{C}\,Aq,\ \dot{N}a\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
237	18,8	18,515	18,405	18,475	23^{c}	$\frac{1}{8}$	204^{c}
	18,8	18,552	18,487	18,540	28		

Es haben a, b, p und q denselben Werth wie in den Versuchen No. 236.

III. Die Schwefelwasserstoffsäure.

Meine Untersuchungen über die Schwefelwasserstoffsäure haben ein für die chemische Theorie höchst wichtiges Resultat gegeben, indem es aus diesen Untersuchungen ganz bestimmt hervorgeht, dafs *die Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist*, oder dafs das Molecül der Säure (zwei Aequivalente oder H_2S) nur ein Aequivalent Natron zu neutralisiren vermag.

Die Versuche mit der Schwefelwasserstoffsäure wurden ganz auf dieselbe Weise angestellt wie die eben besprochenen mit der Kohlensäure. Es wurde erst die Wärmeentwicklung bei der Absorption der Säure durch Wasser bestimmt; dann die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natrons durch Schwefelwasserstoffgas; ferner die Reaction des Natrons auf Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und endlich die Reaction der Schwefelwasserstoffsäure auf Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium.

Die quantitativen Bestimmungen der Schwefelwasserstoffsäure wurden ganz in der Art wie diejenigen der Kohlensäure ausgeführt; die Säure wurde luftförmig entwickelt und in Absorptionsapparaten gewogen. Die Methode ist völlig genau und jeder andern vorzuziehen.

Digitized by Google

Die Wärmeentwicklung bei der *Absorption von Schwefelwasserstoff durch Wasser* ist nach den unter No. 238 mitgetheilten fünf Versuchen

$$(SH, Aq) = 2337^c$$

mit einer Abweichung von $+28^c$ und -42^c vom Mittel. Die Absorptionswärme des Schwefelwasserstoffs ist demnach etwas geringer als diejenige der Kohlensäure.

Die *Wärmeentwickelung bei der Absorption des Schwefelwasserstoffgases durch Natronlösung* beträgt nach den Versuchen No. 239

$$\dot{N}a\,Aq,\ SH) = 6278^c.$$

Ziehen wir von dieser Gröfse diejenige ab, welche der Absorption der Säure durch Wasser entspricht, so haben wir

$$(\dot{N}a\,Aq,\ SH\,Aq) = 3901^c.$$

Mit dieser Gröfse ist aber bei weitem nicht das Maximum der Wärmeentwickelung erreicht, das ein Aequivalent Natron mit Schwefelwasserstoffsäure zu entwickeln im Stande ist. Die Wärmeentwickelung setzt sich nämlich proportional der Säuremenge fort, bis diese 2 Aequivalente gegen 1 Aequivalent beträgt. In den unten als No. 242 mitgetheilten Versuchen, in welchen die Reaction von Natronlösung auf Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium untersucht wurde, geht hervor, dafs

$$(Na\,S\,.\,HS\,Aq,\ \dot{N}a\,Aq) = 61^c.$$

Da nun ferner

$$(\dot{N}a\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) + (Na\,S\,.\,HS\,Aq,\ \dot{N}a\,Aq) = 2\,(\dot{N}a\,Aq,\ SH\,Aq),$$

so folgt

$$(\dot{N}a\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 7738^c$$

oder sehr nahe die doppelte Gröfse der Wärmeentwickelung bei der Reaction von 1 Aequivalent der Säure auf 1 Aequivalent Natron.

Hiermit ist nun die Neutralisation beendet; denn eine fernere Vermehrung ruft keine bemerkbare Wärmetönung hervor.

Digitized by Google

Dieses Verhalten der Schwefelwasserstoffsäure hat ein grofses theoretisches Interesse. Es zeigt nämlich, dafs das Molecül der Schwefelwasserstoffsäure (S^2H^2) nur ein Aequivalent ausmacht, und dafs die rationelle Formel dieser Verbindung

$$H . S^2 H$$

seyn mufs, indem nur das eine Atom Wasserstoff in wäfsriger Lösung durch Natrium vertreten werden kann, ganz in Analogie mit der Wasserstoffsäure des Chlors, Broms, Jods und Cyans, deren Formel

$$H . R$$

jener der Schwefelwasserstoffsäure entspricht, indem das Radical HS^2 die Stelle des Chlors vertritt, aber ganz verschieden von den zweibasischen Wasserstoffsäuren wie die Fluorkieselsäure und die Chlorplatinsäure, deren Molecularformel

$$H^2 . Si^2 Fl^6 \text{ und } H^2 . Pt^2 Cl^6$$

oder nach der atomistischen Schreibart

$$H^2 . Si Fl^6 \text{ und } H^2 . Pt Cl^6$$

ist, und in welchen beide Atome Wasserstoff in wäfsriger Lösung durch Natrium unter gleich grofser Wärmeentwickelung vertreten werden können (siehe Abschnitt IV).

Um den einbasischen Charakter der Schwefelwasserstoffsäure vollständig zu constatiren, wurde das Verhalten zu andern in Wasser löslichen Basen untersucht, und ich wählte die von Natronhydrat sehr verschiedenen Basen *Barythydrat* und *Ammoniakwasser*. Das Resultat dieser Untersuchungen stimmt ganz mit dem oben mitgetheilten. Es ist nach den Versuchen No. 240 und 243

$$(Ba\,Aq,\quad SH\,Aq) = 3985^c$$
$$(Ba\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 7874$$

und ebenso nach den Versuchen No. 241 und 244

$$(NH_3\,Aq,\quad SH\,Aq) = 3172^c$$
$$(NH_3\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 6196.$$

Die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation eines Aequivalents Baryt- oder Ammoniakwasser steigt demnach

Digitized by Google

proportional der Menge der Schwefelwasserstoffsäure, bis diese zwei Aequivalente ausmacht, ganz wie es beim Verhalten zum Natron gefunden wurde. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs in wäfsriger Lösung ein Aequivalent Basis zwei Aequivalente Schwefelwasserstoff sättigen oder dafs das Molecül des Schwefelwasserstoffs H^2S^2 oder H^2S einbasisch ist, und dafs die rationelle Formel wie oben angegeben

$$H.SH$$

seyn mufs.

Die Analogie mit den einbasischen Wasserstoffsäuren zeigt sich ferner durch eine Vergleichung der Wärmeentwickelung, welche die Neutralisation dieser Basen einerseits mit Schwefelwasserstoff und anderseits mit z. B. Chlorwasserstoff begleitet.

Ich habe die Wärmeentwickelung bei *Neutralisation von Baryt und Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure* bestimmt; das Detail dieser Versuche, welche einer andern Versuchsreihe angehören, werde ich später mittheilen.

Ich habe gefunden

$$(\dot{B}a\ Aq \quad H\,Cl\ Aq) = 13914^c$$
$$(NH_3\ Aq,\ H\,Cl\ Aq) = 12294^c)$$

Die Neutralisationswärme für Natron und Chlorwasserstoffsäure ist nach dem im Abschnitt I. mitgetheilten Versuchen:

$$(\dot{N}a\ Aq,\ H\,Cl\ Aq) = 13740^c.$$

Vergleichen wir nun diese Zahlen mit denjenigen, welche ich für die Schwefelwasserstoffsäure gefunden habe, erhalten wir:

$R =$	$\dot{B}a$	$\dot{N}a$	NH_3
$(R\ Aq,\ H\,Cl\ Aq)$	13914^c	13740^c	12294^c
$(R\ Aq,\ H_2S_2\ Aq)$	7874	7738	6196
Differenz	6040	6002	6098

1) In der von Favre und Silbermann gemachten Bestimmung dieser Zahl (*Ann. chim. et phys. Sér. III, Vol.* 87 *p.* 494) ist ein *Fehler von etwa* 10 *Proc.*; denn die Zahl wird als 13536^c angegeben.

Digitized by Google

Die Differenz der Neutralisationswärme eines Molecüls Chlorwasserstoffsäure und eines Molecüls (zwei Aequivalente) *Schwefelwasserstoffsäure ist demnach eine constante Gröfse.* Diese constante Differenz in der Neutralisationswärme zweier Säuren mit verschiedenen Basen ist schon in den ersten Stadien der thermo-chemischen Untersuchungen, z. B. von Hess, als wahrscheinlich nachgewiesen, ich habe dieses Verhalten schon im Abschnitt I. (diese Ann. Bd. 138, S. 505) berührt, verweise aber bezüglich der theoretischen Begründung auf meine Mittheilung in diesen Annalen Bd. 88, S. 356.

Aus meinen Untersuchungen geht demnach deutlich hervor, dafs *die sogenannten neutralen Schwefelverbindungen in wäfsriger Lösung nicht existiren können.* Das Einfach-Schwefelnatrium löst sich in Wasser unter Zersetzung, und die Lösung enthält eine Mischung von Natriumsulphhydrat (Na . S H) und Natronhydrat (Na . O H), und ganz auf ähnliche Weise verhalten sich die übrigen in Wasser löslichen Schwefelverbindungen. Durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurer Magnesia mit Bariumsulphhydrat läfst sich auch leicht das Magnesiumsulphhydrat ($Mg\,S^2H$ oder Mg . 2S H) rein darstellen. Die Lösung des Magniumsulphhydrat verhält sich wie diejenige des Bariumsulphhydrat, nur dafs sie sich durch Kochen der Lösung ziemlich leicht zersetzt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Magnesiahydrat.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung über die Schwefelwasserstoffsäure lassen sich folgendermafsen zusammenstellen.

1) Wenn ein Aequivalent Natron, Baryt oder Ammoniak in wäfsriger Lösung mit in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so steigt die Wärmeentwickelung proportional der Säuremenge bis diese *zwei* Aequivalente beträgt. Die Wärmeentwickelung ist dann:

Digitized by Google

$$(\dot{B}a\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 7874^c$$
$$(\dot{N}a\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 7738$$
$$(NH^3\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 6196.$$

Eine Vermehrung der Säuremenge über zwei Aequivalente hinaus bringt keine bemerkungswerthe Aenderung der Neutralisationswärme hervor.

2) Die durch Neutralisation der Schwefelwasserstoffsäure mit Baryt, Natron und Ammoniak entwickelte Wärme ist um ein Constantes kleiner als diejenige, welche die Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit den genannten Basen begleitet.

3) Die Schwefelwasserstoffsäure ist als eine einbasische Wasserstoffsäure zu betrachten von der Formel $H.S^2H$, in welcher nur das eine Aequivalent Wasserstoff sich auf nassem Wege durch Barium, Natrium oder Ammonium ersetzen läfst.

4) Die Lösungen der normalen Schwefelmetalle in Wasser, z. B. Schwefelnatrium, sind als Mischungen von Hydraten und Sulphhydraten zu betrachten; in wäfsriger Lösung existiren die Schwefelmetalle nur als Sulphhydrate von der Formel $R.S^2H$. Das Radikal S^2H vertritt die Stelle des Chlors in der Chlorwasserstoffsäure.

5) Durch Absorption von Schwefelwasserstoff in Wasser entwickelt sich Wärme; ich habe gefunden

$$(Aq,\ SH) = 2377$$

6) Aus der Analogie des Schwefelwasserstoffs mit dem Wasser folgt, dafs das Wasser ebenfalls als eine einbasische Säure zu betrachten ist, und das die rationelle Formel das Wasser $H.O^2H$ oder $H.OH$ seyn mufs, ganz in Analogie mit den herrschenden Ansichten der neueren Chemie.

Die experimentellen Grundlagen dieser Untersuchung sind folgende. Die Bestimmungen der Absorptionswärme

Digitized by Google

des Schwefelwasserstoffs wurde wie diejenige der Kohlensäure ausgeführt. Er ist gefunden

(Aq, SH)

No.	T	t_1	t_2	c	pro Aeq.	
	°	°	°	gr		
238	16,1	15,955	16,340	1,291	2335c	2377c
	17,4	17,295	17,578	0,940	2357	
	18,4	18,248	18,648	1,312	2387	
	20,1	20,012	20,340	1,068	2405	
	17,0	16,957	17,255	0,972	2401	

Es ist die Wassermenge $a = 450^{gr}$, $p = 10{,}6$; c die absorbirte Menge Schwefelwasserstoff; die Formel für die Berechnung:

$$R = (a + p)(t_2 - t_1)\frac{17}{c}.$$

Der Luftdruck betrug 770^{mm}. Die Reduction auf normalen Luftdruck ändert die Gröfsen nur um einige Einheiten.

(Na Aq, SH)

No.	T	t_1	t_2	c	pro Aeq.	
	°	°	°	gr		
239	18,2	17,160	19,185	5,036	6294c	6278c
	18,1	17,100	19,115	5,036	6263	

Das Calorimeter enthielt $\frac{1}{4}$ Aequivalent Natronlösung (Aeq = 3631); die Wassermenge ist demnach $a = 900^{gr}$; ferner $p = 18{,}2^{gr}$. Der Luftdruck betrug 773^{mm}; die Berechnung geschah wie oben.

(Ba Aq, SH)

No.	T	t_1	t_2	c	pro Aeq.	
	°	°	°	gr		
240	20,3	18,800	21,595	2,998	6371c	6362c
	20,0	19,055	21,340	2,458	6353	

Es ist $a = 392^{gr}$, $p = 10^{gr}$. Der Luftdruck 780^{mm}. Die Formel für die Berechnung wie oben.

Digitized by Google

No.	T	t_1	t_2	c	pro Aeq.	
241	16,5°	15,328°	17,400°	2,601 gr	5551c	5549c
	16,9	15,935	17,900	2,470	5544	
	17,3	16,110	18,490	2,989	5551	

Es ist $a = 400^{gr}$, $p = 10^{gr}$, der Luftdruck 780^{mm}.

Durch Subtraction des Werthes No. 238 von den folgenden No. 239 bis 241 erhält man die Werthe:

$$(\dot{N}a\,Aq,\ SH\,Aq) = 6278 - 2377 = 3901^c$$
$$(\dot{B}a\,Aq,\ SH\,Aq) = 6362 - 2377 = 3985$$
$$(NH^3\,Aq,\ SH\,Aq) = 5549 - 2377 = 3172.$$

$(\dot{N}a\,HS^2\,Aq,\ \dot{N}a\,Aq)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
242	18,9°	18,745°	18,950°	18,850°	11c	$\frac{1}{8}$	64c
	18,9	18,755	18,905	18,825	5		

$(\dot{B}a\,HS^2\,Aq,\ \dot{B}a\,Aq)$

243	18,0	18,120	17,900	18,015	14	$\frac{1}{8}$	96
	18,1	18,140	18,100	18,120	10		

$(NH^4\,HS^2\,Aq,\ NH^3\,Aq)$

244	17,8	17,680	17,890	17,800	23	$\frac{1}{8}$	148
	17,9	17,800	17,890	17,850	14		

Diese Versuche sind alle im Mischungscalorimeter angestellt; es ist $a = b = 450^{gr}$, $p = 18^{gr}$ und $q = 10^c$. Die Formel ist:

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450}q.$$

Aus diesen Werthen, combinirt mit den Werthen No. 239 bis 241, resultirt nach der allgemeinen Gleichung:

$$(\dot{R}\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) + (RHS^2\,Aq,\ \dot{R}\,Aq) = 2\,(\dot{R}\,Aq,\ SH\,Aq)$$
$$(\dot{N}a\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 7802^c - 64^c = 7738^c$$
$$(\dot{B}a\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 7970 - 96 = 7874$$
$$(NH^3\,Aq,\ 2\,SH\,Aq) = 6344 - 148 = 6196$$

Digitized by Google

als die wahre Neutralisationswärme der Schwefelwasserstoffsäure bezüglich der drei genannten Basen.

VIII. Zusammenstellung der Resultate bezüglich der Neutralisation und Basicität der Säuren.

In den vorhergehenden sieben Abschnitten habe ich meine Untersuchungen über das Verhalten einer grofsen Anzahl Säuren bei der Neutralisation mitgetheilt. Im Ganzen habe ich 31 Säuren von den verschiedenen Gebieten der Chemie untersucht, und ich werde jetzt sämmtliche Hauptresultate tabellarisch zusammenstellen, bevor ich diese einer Discussion unterwerfe.

Man wird sich erinnern, dafs die Versuche durchgehend auf die Weise ausgeführt sind, dafs wäfsrige, stark verdünnte Lösungen der Säuren mit ebenfalls stark verdünnten Lösungen von Natronhydrat in verschiedenen Verhältnissen gemischt wurden, um die Abhängigkeit der Wärmeentwickelung von den relativen Aequivalentverhältnissen der Säure und der Basis näher zu bestimmen. Bei einer Mehrzahl von Säuren ist die Wärmeentwickelung für drei verschiedene Verhältnisse bestimmt, nämlich für das eigentliche Aequivalentverhältnifs, für einen Ueberschufs der Säure und für einen Ueberschufs der Basis. Bei mehreren Säuren ist die Wärmeentwickelung für 5 bis 6 verschiedene Verhältnisse bestimmt. Es unterscheiden sich dadurch meine Untersuchungen von den älteren der Art, indem diese gröfstentheils nur die Neutralisationswärme bestimmten, woraus keine Auskunft bezüglich der Constitution der Säuren hervorgeht.

Die normale Concentration meiner Lösungen ist diejenige, dafs jedes Aequivalent der Säure oder des Natron 400 Aequivalent Wasser zur Auflösung enthält, und jedes Aequivalent des gebildeten Salzes demnach 800 Aequivalente Wasser.

In den vorhergehenden, die Specialuntersuchungen enthaltenden, Abschnitten sind alle Gröfsen nach den Aequivalentzahlen berechnet; für die fernere Discussion ist es aber

Digitized by Google

zweckmäfsig sämmtliche Resultate auf die molecularen Formeln zu beziehen, weil diese den physikalischen Eigenschaften der Körper besser entsprechen als die älteren Aequivalentformeln.

Ich gebe die Resultate in zwei Tafeln; die erste enthält die Wärmeentwickelung, welche entsteht, wenn ein Molecül Natronhydrat auf verschiedene Quantitäten Säurehydrat reagirt; es ist diese Reaction durch die Formel

$$(\mathrm{Na\,O\,H\,Aq},\ \alpha\,\mathrm{Q\,Aq})$$

ausgedrückt, in der Q das Molecül der Säure und α die Anzahl der Säuremolecüle bezeichnet. Die zweite Tafel enthält die Wärmeentwickelung bei der Reaction von einem Molecüle Säurehydrat auf verschiedene Mengen Natronhydrat, welche Reaction durch die Formel

$$(\alpha\,\mathrm{Na\,O\,H\,Aq},\ \mathrm{Q\,Aq})$$

ausgedrückt wird, in der α die Anzahl Molecüle Natronhydrat bezeichnet.

Die Gröfse der Molecüle ist die gewöhnlich angenommene z. B. HCl, H^2S, B^2O^3, PH^3O^4, $P^2H^4O^7$ usw.

Als Einheit der Atomzahlen gilt $H = 1^{grm}$ und das Resultat drückt die Anzahl Wärmeeinheiten (1 Gramm, 1° C.) aus, welche die durch die Formel bezeichneten Quantitäten bei der Reaction entwickeln, z. B.

$$(\mathrm{Na\,O\,H\,Aq},\ \mathrm{H\,Cl\,Aq}) = 13740^c;$$

d. h. es entwickelt ein Molecül in Wasser gelöstes Natronhydrat mit einem ebenfalls in Wasser gelöstem Molecül Chlorwasserstoffsäure 13740 Wärmeeinheiten.

In den nachstehenden Tafeln sind alle Gröfsen in Hunderten von Wärmeeinheiten ausgedrückt, was durch die beiden Punkte hinter den Zahlen angedeutet wird; es nutzt in der Regel nichts die beiden letzten Ziffern mit aufzunehmen, weil sie nur in seltenen Fällen mit Genauigkeit bestimmt sind.

Anstatt 13740^c enthalten die folgenden Tafeln demnach 137··. Ebenfalls wird man für

$$(\mathrm{Na\,O\,H\,Aq},\ \mathrm{N\,O^3\,H\,Aq}) = 13682^c$$

in den Tafeln die Zahl 137·· vorfinden.

Digitized by Google

Die Genauigkeit der in den Tafeln mitgetheilten Gröfsen beträgt jedenfalls ein Procent, so dafs für die Mehrzahl der Gröfsen nur eine Abweichung von einer Einheit in der letzten Ziffer als gröfster Fehler zu betrachten ist.

Eine Abweichung von einer Einheit in den Zahlen für die Schwefelsäure und der Salpetersäure von den im Abschnitt I. mitgetheilten, rührt von dem verschiedenen Verdünnungsgrade her. Die in den Tafeln mitgetheilten Gröfsen sind demnach vergleichbar und entsprechen 200 Molecülen Wasser für jedes Molecül Natronhydrat oder jedes Aequivalent Säurehydrat.

(Hier folgt Tabelle I und II.)

Die in diesen Tafeln enthaltenen Hauptresultate werde ich jetzt in aller Kürze resumiren, indem ich mit Rücksicht auf alle Einzelnheiten auf die entsprechenden Abschnitte meiner Untersuchung verweise, welche dieser Uebersicht vorangehen. Ich glaube hervorheben zu müssen, was auch aus dem schon Entwickelten hervorgegangen seyn wird, dafs alle von mir benutzten thermo-chemischen Werthe von mir selber bestimmt worden sind, da ich mich durchaus nicht auf ältere Untersuchungen habe verlassen können. Die Hauptresulte sind nun die folgenden:

1) Aus der Tafel I. geht als *allgemeingültiges Gesetz* für sämmtliche Säuren hervor, dafs
   a) *wenn ein Molecül Natronhydrat in wäfsriger Lösung auf eine Säure reagirt, so ist die Wärmeentwickelung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese* 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, *oder* $\frac{1}{4}$ *Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist*;
   b) *wenn aber die Säuremenge die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge übersteigt, so zeigt sich ein Unterschied zwischen den Säuren, indem je nach der Constitution derselben die durch den Ueberschufs der Säure hervorgebrachte Wärmetönung entweder Null, positiv oder negativ wird.*

Digitized by Google

Tafel I.

($NaOH\,Aq$, $\alpha\,Q\,Aq$)

Q = Ein Molecül		α					
Name	Formel	2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{6}$
			a) Einbasische Säuren.				
Chlorwasserstoffsäure	HCl	137 ··	137 ··	68,5 ··	.	.	.
Bromwasserstoffsäure	HBr	137	137	68,5	.	.	.
Jodwasserstoffsäure	HJ	136	137	68,5	.	.	.
Fluorwasserstoffsäure	HFl	160	163	82	.	.	.
Schwefelwasserstoffsäure [1])	HSH	77	77	39	.	.	.
Cyanwasserstoffsäure	HNC	28	28	14	.	.	.
Salpetersäure	HNO^3	136	137	68	.	.	.
Unterphosphorige Säure	HPH^2O^3	154	152	76	.	.	.
Metaphosphorsäure	HPO^3	142	144	[2])	.	.	.
Ameisensäure	$HCHO^2$	.	132	.	.	.	.
Essigsäure	HC^2H^3O	132	132	66	.	.	.
			b) Zweibasische Säuren.				
Fluorsiliciumwasserstoffs.	H^2SiFl^6	.	133	133	[3])	.	.
Chlorplatinwasserstoffsäure	H^2PtCl^6	.	136	136	.	68 ··	46 ··
Schwefelsäure	H^2SO^4	142	146	155	.	78	.
Selensäure	H^2SeO^4	.	148	152	.	76	.
Chromsäure	H^2CrO^4	.	131	124	.	63	.
Schweflige Säure	H^2SO^3	.	159	145	.	73	.
Selenige Säure	H^2SeO^3	.	148	135	.	69	.
Unterschwefelsäure	$H^2S^2O^6$	.	.	135	.	.	.
Phosphorige Säure	H^2PHO^3	149	148	142	96 ··	.	.
Kohlensäure [4])	H^2CO^3	.	110	101	.	51	.
Borsäure	H^2BO^4	129	111	100	68	.	34
Kieselsäure	H^2SiO^3	65	43	26	.	13,5	.
Zinnsäure	H^2SnO^3	.	.	.	.	24	.
Oxalsäure	$H^2C^2O^4$	138	138	141	.	71	.
Bernsteinsäure	$H^2C^4H^4O^4$	.	124	121	.	61	.
Weinsäure	$H^2C^4H^4O^6$	.	124	127	86	.	.
			c) Dreibasische Säuren.				
Citronensäure	$H^3C^6H^5O^7$	.	124	125	127	.	69
Orthophosphorsäure	H^3PO^4	147	148	135	113	.	59
Arsensäure	H^3AsO^4	147	150	138	120	.	62
			d) Vierbasische Säuren.				
Paraphosphorsäure	$H^4P^2O^7$	.	144	143	.	132	91

1) Die Zahlen gelten für die Reaction der Säure in wäfsriger Lösung, ebenso wie die anderen Säuren.

2) Die Zahl ist nicht weit von 73, läfst sich aber nicht genau bestimmen (siehe Abschnitt V).

3) Der gefundene Werth läfst sich nicht benutzen, wegen der Zersetzung der Säure durch einen Ueberschufs von Alkali (siehe Abschnitt IV).

4) Die Zahlen gelten für Kohlensäure in wäfsriger Lösung.

Digitized by Google

Tafel II.

(α Na O H Aq, Q Aq)

Q = Ein Molecül		α					
Name	Formel	½	1	2	3	4	6
			a) Einbasische Säuren.				
Chlorwasserstoffsäure	H . Cl	68,5 ··	137 ··	137 ··	.	.	.
Bromwasserstoffsäure	H . Br	68,5	137	137	.	.	.
Jodwasserstoffsäure	H . J	68	137	137	.	.	.
Fluorwasserstoffsäure	H . Fl	80	163	163	.	.	.
Schwefelwasserstoffsäure [1])	H . S H	39	77	78	.	.	.
Cyanwasserstoffsäure	H . Nt	14	28	27	.	.	.
Salpetersäure	H . N O^3	68	137	137	.		.
Unterphosphorige Säure	H . PH^2O^2	77	152	153	.		.
Metaphosphorsäure	H . P O^3	71	144	[2])	.	.	.
Ameisensäure	H . C H O^2	.	132	.	.	.	.
Essigsäure	H . $C^2 H^3 O^2$	66	132	132	.	.	.
			b) Zweibasische Säuren.				
Fluorsiliciumwasserstoff	H^2 . Si Fe^6	.	133	266	.	[3])	.
Chlorplatinwasserstoffsäure	H^2 . Pt Cl^6	.	136	272	.	272 ··	273 ··
Schwefelsäure	H^2 . S O^4	71	146	310	.	310	.
Selensäure	H^2 . Se O^4	.	148	304	.	304	.
Chromsäure	H^2 . Cr O^4	.	131	247	.	252	.
Schweflige Säure	H^2 . S O^3	.	159	290	.	293	.
Selenige Säure	H^2 . Se O^3	.	148	270	.	275	.
Unterschwefelsäure	H^2 . $S^2 O^6$	.	.	271	.	.	.
Phosphorige Säure	H^2 . P H O^3	74	148	284	289 ··	.	.
Kohlensäure [4])	H^2 . C O^3	.	110	202	.	206	.
Borsäure	H^2 . $B^2 O^4$	64	111	200	205	.	206
Kieselsäure	H^2 . Si O^3	32	43	52	.	54	.
Zinnsäure	H^2 . Sn O^3	.	.	.	.	96	.
Oxalsäure	H^2 . $C^2 O^4$	69	138	283	.	285	.
Bernsteinsäure	H^2 . $C^4 H^4 O^4$	.	124	242	.	244	.
Weinsäure	H^2 . $C^4 H^4 O^6$	.	124	253	258	.	.
			c) Dreibasische Säuren.				
Citronensäure	H^3 . $C^6 H^5 O^7$	.	124	250	382	.	416
Orthophosphorsäure	H^3 . P O^4	73	148	271	340	.	353
Arsensäure	H^3 . As O^4	74	150	276	359	.	374
			d) Dreibasische Säuren.				
Paraphosphorsäure	H^4 . $P^2 O^7$	.	144	286	.	527	545

1) Gültig für die Säure in wäfsriger Lösung.
2) Läfst sich nicht mit Genauigkeit bestimmen (siehe Tafel I).
3) Die Säure wird durch den Ueberschufs der Basis zersetzt.
4) Gültig für die Säure in wäfsriger Lösung.

Digitized by Google

2) Aus der Tafel II. geht in Uebereinstimmung mit dem oben Entwickelten hervor, dafs,
   a) *wenn ein Molecül einer Säure in wäfsriger Lösung auf Natronhydrat reagirt, die Wärmeentwickelung in einer Mehrzahl von Fällen annähernd proportional der Natronmenge steigt, bis diese* 1, 2, 3 *oder* 4 *Molecüle Natronhydrat beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist; die Abweichungen von diesem Gesetz finden ihre Erklärung in den sub.* 1, 6 *Entwickelten;*
   b) *wird aber die Menge des Natrons über diese Gröfse hinaus vermehrt, so tritt keine bedeutende Aenderung in der Wärmetönung hervor.*
3) Wenn auf anderem Wege die Gröfse des Molecüls bestimmt worden ist, läfst sich durch diese Art der Untersuchung ganz bestimmt die Basicität der Säure, wenn sie überhaupt eine solche besitzt, bestimmen.
4) Es geht demnach ganz bestimmt hervor, dafs *die Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische ist*, deren Formel als H.SH aufgefafst werden mufs; denn das zweite Atom Wasserstoff läfst sich in wäfsriger Lösung nicht durch Natrium ersetzen. Dieses beim ersten Anblick etwas befremdende Resultat zeigt sich bei näherer Betrachtung als ein mit den neueren Ansichten der Chemie vollständig übereinstimmendes, das einerseits das Verhalten der Säure vollständig erklärt und anderseits eine wesentliche Stütze für die Theorie des Hydroxyls enthält; denn die grofse Analogie zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoff giebt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit, dafs dann die Formel des Wassers H.OH seyn mufs, und dafs *das Wasser als eine einbasische Säure zu betrachten ist.* Es folgt ferner, dafs die sogenannten neutralen Schwefelmetalle z. B. Na^2S nicht in wäfsriger Lösung existiren, ebenso wenig wie die entsprechenden Oxyde (Na^2O), und dafs als normale in Wasser lösliche Salze dieser Säure die sogenannten Sulphhydrate,

Digitized by Google

als Na.SH, Ba.2SH und Mg.2SH zu betrachten sind.

5) Da *die einbasischen Säuren* nur ein durch Natrium vertretbares Wasserstoffatom enthalten, so mufs das zweite Molecül Natronhydrat ohne Einwirkung auf das Natriumsalz seyn, was durch den Versuch (Taf. II) vollständig bestätigt wird. Da ferner die einbasischen Säuren keine sauren Salze bilden, so mufs ein Ueberschufs von Säure ohne Wirkung aufs Natriumsalz seyn, was der Versuch (Taf. I) ebenfalls bestätigt. Streng genommen zeigt sich fast immer durch das zweite Molecül Säure eine schwache Wärmetönung, in der Regel eine Wärmeabsorption, aber sie beträgt nur ein Paar pro Mille der Neutralisationswärme. Bei der Fluorwasserstoffsäure zeigt sich aber eine Ausnahme, indem das zweite Molecül der Säure eine Wärmeabsorption von zwei Procent der Neutralisationswärme hervorbringt. Dieses Verhalten und die Existenz des sauren Fluornatrium macht es *zweifelhaft, ob die Fluorwasserstoffsäure den einbasischen Säuren angehöre.* Die Zahlen für die Metaphosphorsäure und der unterphosphorigen Säure zeigen freilich auch eine kleine Wärmetönung (etwa 1 Proc.) für das zweite Molecül Säure; da aber die Zahlen für die erstere Säure sich nicht scharf bestimmen lassen, wegen seiner grofsen Veränderlichkeit, und da die Zahl für zwei Molecüle der letzteren Säure zufälligerweise nur durch einen Versuch bestimmt worden ist, so lege ich kein Gewicht auf diese Abweichung. Für die Fluorwasserstoffsäure ist die Abweichung aber völlig constatirt.

6) *Die zweibasischen Säuren*, welche zwei durch Natrium vertretbare Wasserstoffatome enthalten, lassen sich nach der Wärmemenge, welche das erste und zweite Molecül Natronhydrat entwickeln in mehreren Gruppen theilen.

Die *erste Gruppe* umfafst die zweibasischen Wasserstoffsäuren, nämlich die *Fluorsilicumwasserstoffsäure* und

Digitized by Google

Chlorplatinwasserstoffsäure ($Pt\,Cl^6 . H^2$); bei diesen ist kein nennenswerther Unterschied in der Wärmeentwickelung, welche das erste und das zweite Molecül Natronhydrat erzeugt, zu beobachten; sie verhalten sich demnach wie die einbasischen Wasserstoffsäuren, nur das die Wärmeentwicklung für ein Molecül Säure proportional der Natronmenge bis zum zweiten Molecül Natronhydrat wächst.

Die *zweite Gruppe* umfafst die *Schwefelsäure, Selensäure, Oxalsäure* und *Weinsäure*; bei der Neutralisation dieser Säuren erzeugt das erste Molecül Natronhydrat eine geringere Wärmemenge als das zweite; der Unterschied beträgt 5 bis 18°.

Natronhydrat	Schwefelsäure	Selensäure	Oxalsäure	Weinsäure
1. Molecül	146°	148°	138°	124°
2. Molecül	164	156	145	129

Die *dritte Gruppe* umfafst die *schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure* und *Borsäure*; bei der Neutralisation dieser Säuren erzeugt das erste Molecül Natronhydrat eine gröfsere Wärmemenge als das zweite; der Unterschied beträgt 18 bis 28°.

Natronhydrat	Schweflige Säure	Selenige Säure	Kohlensäure	Borsäure
1. Molecül	159°	148°	110°	111°
2. Molecül	131	122	92	89

An diese Gruppe schliefst sich die *Chromsäure*, die *phosphorige Säure* und, wie es scheint, auch die *Bernsteinsäure.*

Bei der Reaction der normalen Salze der Säuren zweiter Gruppe auf die entsprechenden Säuren entsteht, wie man leicht einsehen wird, eine Wärmeabsorption, während die normalen Salze der Säuren dritter Gruppe bei der entsprechenden Reaction eine Wärmeentwickelung hervorbringen.

Digitized by Google

7) *Die dreibasischen Säuren* zeigen ähnliche Verschiedenheiten wie die zweibasischen, indem die *Citronensäure* sich der zweiten Gruppe, die *Arsensäure* und die *Orthophosphorsäure* sich der dritten Gruppe anschliefst. Man hat nämlich:

Natronhydrat	Citronensäure	Arsensäure	Orthophosphorsäure
1. Molecül	124··	150··	148··
2. Molecül	126	126	123
3. Molecül	132	83	69

Es entwickelt demnach das zweite oder das dritte Molecül Natronhydrat mit der Citronensäure *mehr* Wärme, mit der Arsensäure und Orthophosphorsäure aber *weniger* Wärme als das erste Molecül. Der Unterschied in der Wärmeentwickelung beim zweiten und dritten Molecül Natronhydrat ist aufserdem sehr grofs für die Arsensäure und die Phosphorsäure.

8) Die drei Gruppen, welche ich in der Klasse der zweibasischen Säuren dargethan habe, und von welchen auch zwei sich in der Klasse der dreibasischen Säuren wiederfinden, haben ihren wahrscheinlichen Grund in der *verschiedenen Constitution der Säuren.* In der That läfst sich für eine zweibasische Säure die Stellung der zwei durch Natrium ersetzbaren Atome Wasserstoff auf dreierlei Weise denken. Es läfst sich z. B. Schwefelsäurehydrat durch folgende drei Formeln darstellen

$$S\Theta^4\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \qquad S\Theta^3\left\{\begin{matrix}\Theta H\\H\end{matrix}\right. \qquad S\Theta^2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta H\end{matrix}\right.$$

Die *erste Formel* möchte die wahrscheinlichste seyn, wenn die Säure eine Wasserstoffsäure wäre; die zweite Formel ist die wahrscheinlichste für eine Säure, dessen Anhydrid eine geringe Affinität zum Wasser zeigt, die dritte Formel ist endlich die Formel für eine zweibasische Hydroxylsäure. Die durch die erste Formel ausgedrückte Constitution entspricht wahrscheinlich derjenigen der zweibasischen Wasserstoffsäure; z. B. der

Digitized by Google

Fluorsilicumwasserstoffsäure und der Chlorplatinwasserstoffsäure

$$Si\,Fl^6 . \frac{H}{H} \qquad Pt\,Cl^6 . \frac{H}{H}$$

Der *zweiten Formel* entspricht wahrscheinlich die schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure, Chromsäure und Borsäure, von welchen wenigstens die vier ersten sich leicht und von selbst in Anhydrid und Wasser spalten, so dafs die Hydrate (die eigentliche Säure) für mehrere dieser Säuren kaum dargestellt sind. Es wären demnach

$$S\,O^2 . \frac{O\,H}{H} \qquad Se\,O^2 . \frac{O\,H}{H} \qquad C\,O^2 . \frac{O\,H}{H}\ \text{usw.}$$

die rationellen Formeln dieser Säuren. Auch stimmt dieses ganz mit dem Verhalten der Homologen der Kohlensäure wie Glycolsäure und den übrigen Gliedern der Milchsäurereihe, die wohl zweiatomige Säuren sind, aber gewöhnlich als einbasische auftreten, indem das zweite Wasserstoffatom sich nicht leicht durch Natrium, dagegen leicht durch Säure- und Alkoholradicale ersetzen läfst.

Der *dritten Formel* entspricht dann die Schwefelsäure, Selensäure, Oxalsäure und Weinsäure, deren Formeln dann übereinstimmend mit der gewöhnlichen Annahme die folgenden werden.

$$S\,O^2 . \frac{O\,H}{O\,H} \qquad Se\,O^2 . \frac{O\,H}{O\,H} \qquad C^2\,O^2 . \frac{O\,H}{O\,H}\ \text{usw.}$$

Die Analogie der dreibasischen Säuren mit den zweibasischen führt dann für die Citronensäure zur Formel

$$C^6\,H^5\,O^4 . 3\,O\,H,$$

während die Formel für die drei Modificationen der Phosphorsäure die folgenden wären:

$$H\,P\,O^3 . \frac{O\,H}{H} \qquad 2\,H\,P\,O^3 . \frac{O\,H}{H} \qquad H\,P\,O^3,$$

wodurch der thermische Unterschied zwischen der Citronensäure und den Säuren des Phosphors und Arsens

Digitized by Google

sich erklären läfst in Einklang mit den herrschenden Ansichten der Chemie.

9) *Die Kieselsäure* ist als zweibasische Säure in den Tafeln angeführt, aber sie unterscheidet sich doch bedeutend von den übrigen Säuren dieser Gruppe dadurch, dafs ihr *ein bestimmter Neutralisationspunkt ganz fehlt.* Die Zahlen der Tafel II. zeigen zwar, dafs die Wärme, welche ein Molecül der Säure mit wachsender Natronmenge entwickelt, nur sehr unbedeutend wächst, wenn diese zwei Molecüle Natronhydrat überschreitet, und die Tafel I. zeigt, dafs die Wärmeentwickelung annähernd proportional der Säuremenge wächst, bis diese $\frac{1}{2}$ Molecül Kieselsäure gegen ein Molecül Natronhydrat beträgt. Aber die Tafel II. zeigt zugleich, dafs die Zahlen bei weitem nicht mit der Natronmenge proportional wachsen, und die Tafel I., dafs die Wärmeentwickelung für fernere Mengen Kieselsäure noch sehr bedeutend wächst. Aus dem im Abschnitt IV (diese Annalen Bd. 137, S. 203) Entwickelten geht hervor, dafs das Maximum von Wärme, welches ein Molecül Natronhydrat mit Kieselsäure entwickeln kann, und welches erst eintritt, wenn die Säuremenge unendlich grofs wird, 134·· beträgt, während es für ein halbes Molecül Kieselsäure nur 26·· ausmacht; ferner dafs das Maximum von Wärme, welches durch die Reaction von einem Molecül Kieselsäure auf Natronhydrat entwickelt wird und ebenfalls erst eintritt, wenn die Menge des Natronhydrats unendlich grofs wird, nur 63·· beträgt, während 2 Molecüle Natronhydrat schon 52·· entwickeln.

10) *Die Anomalie in den Neutralisationsphänomenen der Kieselsäure hat sehr wahrscheinlich ihre Ursache in der gleichzeitigen Wirkung des Wassers und der Kieselsäure aufs Natronhydrat.* Nach dem oben sub 4 Entwickelten ist das Wasser als eine einbasische Säure und das Natronhydrat als sein Natriumsalz anzusehen. Wenn nun das Natriumsalz (Natronhydrat) gleichzeitig

Digitized by Google

von den beiden Säuren (Wasser und Kieselsäure) angegriffen wird, theilt sich die Basis zwischen den Säuren nach einem Verhältnifs, das von der Avidität der Säuren und ihrer Quantität abhängig ist (siehe Abschnitt I. diese Annalen Bd. 138 S. 94). Ist nun die Avidität des Wassers zur Basis sehr gering im Verhältnifs zu derjenigen der Säure, so zersetzt diese eine annähernd aequivalente Menge Natronhydrat, und die Wärmeentwickelung wird demnach annähernd proportional der Säuremenge, wie es auch annähernd der Fall ist bei allen übrigen Säuren. Ist dagegen die Avidität des Wassers zur Basis eine nicht zu vernachlässigende Gröfse im Vergleich mit derjenigen der Säure, so hört die Proportionalität in der Wärmeentwickelung auf, welche dann einem Gesetze folgt, das für die theilweise Zersetzung gilt (siehe loco citato). Die Absorption von Wärme, welche stattfindet, wenn eine Lösung von kieselsaurem Natron (und ebenfalls mehrere andere Salzlösungen) mit Wasser verdünnt werden, haben wahrscheinlich zum Theil ihre Ursache in einer durch das Wasser bewirkten theilweisen Zersetzung des Salzes.

11) *Die Gröfse der Wärmeentwickelung* bei der Reaction von einem Molecül Natronhydrat auf ein Molecül Säurehydrat in wäfsriger Lösung ist sehr verschieden. Die gröfste Wärmemenge giebt die Fluorwasserstoffsäure (163··); dann kommt die schweflige Säure (159··), die unterphosphorige Säure (152··), die Arsensäure 150··); die verschiedenen Phosphorsäuren, die phosphorige Säure, die selenige Säure, die Selensäure und die Schwefelsäure geben zwischen 148 und 144··; geringer ist die Wärmeentwickelung der Wasserstoffsäure des Chlors, Broms und Jods und der Salpetersäure (137··); bedeutend geringer diejenige der Borsäure und Kohlensäure (110 bis 111··), und die kleinsten Gröfsen haben der Schwefelwasserstoff (die Kieselsäure) und der Cyanwasserstoff. Vergleichen wir aber die Wärmeent-

Digitized by Google

wickelung, welche ein Molecül Natronhydrat mit der zur Bildung des normalen Salzes nöthigen Säure erzeugt, so ist die Reihenfolge etwas anders, aber auch hier tritt der Fluorwasserstoff mit der gröfsten Wärmeentwickelung (163··) hervor; ihm folgt dann die Schwefelsäure, Selensäure und unterphosphorige Säure (155 bis 152··), dann die schweflige Säure, die Unterphosphorsäure, die phosphorige Säure und die Oxalsäure (145 bis 141··); so geht es allmählich bis zum Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und der Kieselsäure hinunter.

12) Für einige der von mir untersuchten Säuren ist die Neutralisationswärme schon früher bestimmt worden. Die älteren Untersuchungen zeigen oft bedeutende Differenzen von den von mir bestimmten Zahlen. Besonders abweichend sind die Bestimmungen von Favre und Silbermann (*Ann. de chimie et de phys. III. Vol.* 37, *p.* 494); für die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, die Salpetersäure und Phosphorsäure sind die Resultate dieser Forscher 10 bis 12 Proc. zu hoch, z. B. für die ersten vier Säuren 151 bis 152·· anstatt 137··. Die Ursache liegt sehr wahrscheinlich in den ungenauen Angaben des von ihnen benutzten Quecksilbercalorimeters, und ich zweifle sehr daran, dafs die in der neuesten Zeit mit demselben Apparate gemachten Versuche eine gröfsere Genauigkeit besitzen. In den bekannt gemachten Resultaten habe ich schon mehrere bedeutende Fehler gefunden, worauf ich später zurückkommen werde. Uebrigens verweise ich bezüglich der Ungenauigkeit der mit dem Quecksilber erhaltenen Resultate auf meine Mittheilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1869 S. 701.

Kopenhagen, April 1870.

Digitized by Google

II. *Untersuchungen über die elektrische Entladung. Vorläufige Mittheilung von W. v. Bezold.*

(Aus d. Bericht. d. Bayer. Akad. d. Wiss. vom Hrn. Verf. übersandt.)

Im Verlaufe der weiteren Untersuchung über den vor Kurzem beschriebenen[1]) Zusammenhang zwischen der Art der Entladung und dem Charakter der durch dieselben erzeugten Staubfiguren drängte sich mir vor Allem die Forderung auf, die früher beobachteten Erscheinungen durch einen einfacheren Apparat hervorzurufen, als der Rühmkorff'sche es ist.

Die ersten Versuche mit geladenen Leydner Flaschen, sowie mit der gewöhnlichen Elektrisirmaschine ohne Condensationsvorrichtung zeigten bald, dafs mit diesen Hülfsmitteln immer nur einfache Figuren, beziehungsweise Entladungen erhalten werden können.

Auch die Beobachtung des Funkens genügt, um die Ueberzeugung zu begründen, dafs die Entladung, welche bei gut leitendem, nur durch eine Funkenstrecke unterbrochenem Schliefsungsbogen alternirend ist, durch Einschalten der Probeplatte[2]) in eine einfache verwandelt wird. Während nämlich der Funke im ersteren Falle hellleuchtend ist, erscheint er im zweiten nur als schmale purpurne Linie mit leuchtendem Punkte auf Seite der positiven Elektrode.

Um demnach auch bei eingeschalteter Probeplatte alternirende Entladung zu erzielen, blieb mir kein anderes Mittel übrig als die Anwendung einer geeigneten Zweig- oder Rück-Leitung.

Ist diese zur Erde führende Leitung continuirlich d. h. nirgends durch eine Funkenstrecke unterbrochen, so ist zu erwarten, dafs die Entladung des Zuleiters, welcher die

1) Berichte d. bayer. Acad. v. J. 1869. II. 145 ff. und 371 ff. — [Auch S. 145 dieses Bd. d. Ann.]

2) Unter Probeplatte will ich in der Folge die einseitig belegte Tafel verstehen, auf welcher die Figuren gebildet werden.

Digitized by Google

Elektricität auf die Tafel führt, *unmittelbar* nach der Ladung erfolgt, d. h. dafs in diesem Zuleiter ein oder mehrere Hin- und Hergänge der Elektricität stattfinden.

Bei den mit solchen Rückleitungen angestellten Versuchen ergaben sich verschiedene ganz neue auffallende Thatsachen, welche geeignet scheinen, als Ausgangspunkt für neue Forschungen zu dienen.

Bevor ich jedoch mit der Beschreibung dieser neuen Thatsache beginne, mufs ich jene eines einfachen Versuches vorausschicken, der zwar nichts wesentlich Neues lehrt, aber jedenfalls zum Verständnifs des Folgenden viel beiträgt:

Bringt man die im Uebrigen isolirte Belegung der Probeplatte in leitende Verbindung mit der Elektricitätsquelle, während man die Nadel, die sonst als Zuleiter dient, zur Erde ableitet, so erzeugt eine *positive* Entladung auf der Glasfläche eine *negative* Figur und umgekehrt.

Isolirt man die Belegung vollkommen, während man auf die obere, unbelegte Fläche zwei Zuleiter (*A* und *B*) aufsetzt, deren einer mit der Elektricitätsquelle *Q* (S. das Schema Fig. 7 Taf. III) [1]), der andere hingegen durch einen Draht *E* mit der Erde verbunden ist, so entsteht bei jeder Entladung eine positive und eine negative Figur gleichzeitig.

Diese Versuche lehren, *dafs man eine positive* (negative) *Figur erhält, wenn man entweder positive* (negative) *Elektricität zuführt, oder negative* (positive) *hinwegnimmt.*

§ 1. Diefs vorausgeschickt, sollen nun die oben erwähnten Versuche beschrieben werden. Einer der ersten wurde nach folgendem Schema (Fig. 8) angestellt: Von dem positiven Conductor einer Elektrisirmaschine ging ein Draht zu der einen Kugel eines Funkenmikrometers *F*. Vor der andern Kugel desselben waren zwei Drähte abgeleitet, der eine (*E*) direct zur Erde, der andere (*D*) zum Zuleiter *A*. Die untere Belegung der Tafel war durch den Draht *E'* ebenfalls mit der Erde verbunden. Nach meiner Meinung waren bei dieser Anordnung zweierlei Resultate zu erwar-

1) Schon dem Heft VII beigegeben. P.

Digitized by Google

ten. Es schien mir nämlich denkbar, dafs entweder auf der Tafel gar keine Figur entstehe, und sämmtliche Elektricität sofort durch den gut leitenden Draht zur Erde abgeleitet werde, oder dafs höchtens ein kleiner Theil derselben auf die Tafel gelange, und dann wieder rückwärts durch *E* zur Erde entladen werde. Ich erwartete demnach entweder gar keine oder eine kleine positive zusammengesetzte Figur d. h. einen gelben Stern mit rothem Fleck.

Das Resultat war gerade entgegengesetzt: *Es erschien eine Figur, aber keine positive, sondern eine negative, ein rother unregelmäfsig gezackter Ring mit gelbem strahligem Centrum.*

Es hatte sich demnach der Entladungsstrom nicht nur nicht auf die beiden Zweige vertheilt, sondern die auf kürzestem Wege durch *E* zur Erde abfliefsende Elektricität rifs noch gleichnamige aus dem Zweige *AE'* mit sich fort.

Sowohl das höchst Auffallende, was dieser Versuch an sich hatte, als auch der Umstand, dafs derselbe in der eben beschriebenen Weise nicht immer unzweideutig gelang, indem die Figuren häufig kaum erkennbar waren, liefs es wünschenswerth erscheinen, den Versuch mit einer anderen Elektricitätsquelle zu wiederholen. Es wurde deshalb die Elektrisirmaschine durch das Inductorium ersetzt, indem der eine Pol desselben mit dem Funkenmikrometer, der andere aber mit der Erde verbunden wurde. Die Kugel des Mikrometers wurden allmählig von einander entfernt.

So lange die Schlagweiten gering waren, entstanden Figuren, welche mit der durch die Funkenstrecke schlagenden Elektricität gleichnamig waren. D. h. wenn der negative Pol des Inductoriums mit dem Mikrometer verbunden war, entstanden negative Figuren und umgekehrt. Sowie jedoch die Schlagweite gröfser wurde, nahmen diese Figuren an Durchmesser ab. Während z. B. in einer Versuchsreihe bei 1^{mm} Schlagweite negative Figuren von etwa 15^{mm} Durchmesser erschienen, sank dieser Durchmesser bei 10^{mm} Schlagweite bis auf 2^{mm} herab. Bei fortgesetzter Vergröfserung der Funkenstrecke blieben die Figuren einige Zeit ganz aus,

Digitized by Google

bis endlich bei Schlagweiten von mehr als 15^{mm} wieder solche auftraten und zwar von entschieden positivem Charakter.

Es tritt demnach hier ein vollständiges Umspringen der Erscheinungen ein. Während man bei kleinen Schlagweiten ein Stromlaufschema hat, wie es in Fig. 8 durch die gestrichelten Pfeile angedeutet ist, tritt bei gröfseren Funkenstrecken ein anderes, durch die ausgezogenen Pfeile bezeichnetes, an dessen Stelle. .

Experimentirt man mit positiver Elektricität, so hat man zuerst positive Figuren, welche sich bei Vergröfserung der Funkenstrecke fortgesetzt verkleinern, dann eine Zeit lang verschwinden, und endlich in negative übergehen. Uebrigens tritt das Umspringen hier erst bei gröfseren Schlagweiten ein, als es der Fall ist, wenn man mit negativer Elektricität arbeitet.

Diese sowie manche ähnliche Differenzen in den Erscheinungen, je nach Art der angewandten Elektricität, verdanken ihre Entstehung wohl dem Umstande, dafs gleich intensive Entladungen der beiden Elektricitäten Figuren von ganz verschiedener Gröfse hervorrufen. Daher mag es auch rühren, dafs so häufig alternirende Entladungen mit entschieden negativem Charakter [1]) Figuren hervorrufen, welche man auf den ersten Blick für positive halten möchte, während das umgekehrte niemals eintritt. Denkt man sich nämlich nacheinander eine negative und eine positive Entladung auf dieselbe Stelle der Platte geführt, so mufs erstere die letztere an Intensität weit übertreffen, wenn sie nicht durch die Spuren der letzteren verdeckt werden soll.

So viele Einzelheiten jedoch bei diesem Versuche noch zu erörtern sind, so zeigt doch das Mitgetheilte schon hinlänglich, *dafs auch bei elektrischen Strömungen ähnliche Erscheinungen auftreten können, wie sie bei der Bewegung der Flüssigkeiten unter dem Namen von »Saugphänomenen«*

1) Unter einer alternirenden Entladung von positivem Charakter verstehe ich eine solche, bei welcher die algebraische Summe der entladenen Elektricitätsmengen positiv ist, und umgekehrt.

Digitized by Google

beobachtet, und z. B. in Giffard's *Injecteur* oder bei dem bekannten Inhalationsapparate praktisch verwerthet werden.

§ 2. Diese eigenthümlichen Beobachtungen gaben die Veranlassung zu weiteren Versuchen über die Verzweigung elektrischer Entladungsströme.

Auch hier ergaben alternirende Entladungen constantere Resultate als einfache und es wurde deshalb stets für eine geeignete Rückleitung Sorge getragen. Dafs ein einfacher Draht zu diesem Zwecke nicht brauchbar ist, beweisen die obigen Versuche, es wurden deshalb die Inductionsrollen des Rühmkorff's sur Rückleitung benutzt. (S. Schema Fig. 9 Taf. III). Wurde nun die Elektrisirmaschine langsam in Drehung versetzt, bis ein Funke übersprang, so erschienen auf der Tafel die zusammengesetzten positiven Figuren mit grofser Regelmäfsigkeit.

Wurde der Strom durch einen kurzen Draht D abgezweigt, und der Zweigstrom ebenfalls durch einen Zuleiter B auf die Tafel geführt, so erschienen, wie zu erwarten war, zwei vollkommen gleiche Figuren. Hatte hingegen der Zweigdraht eine nur einigermafsen beträchtliche Länge (etwas mehr als 1 Meter), so zeigten die Figuren bereits eine entschiedene Gröfsenverschiedenheit. Sobald nämlich die Länge des Drahtes diese Gränze überschritten hatte, war die Figur bei B immer gröfser als jene bei A, selbst wenn man die Abzweigung ganz nahe am Ende des Zuleiters (1^{cm} über der Platte) vornahm. Bei Verlängerung des Zweigdrahtes D wurde auch die Gröfsendifferenz zwischen den beiden Figuren immer auffallender bis sich endlich für $D = 6{,}4^{m}$ und $F = 4{,}0^{mm}$ (F ist die Länge der Funkenstrecke) die Figur bei A auf ein kleines Sternchen reducirte, manchmal wohl auch ganz ausblieb.

Dieser Versuch zeigt augenfällig, dafs die Ohm'schen Gesetze nur für stationäre Strömungen nicht aber für die elektrische Entladung gelten, wie es ja auch alle theoretischen Untersuchungen bisher ergeben haben. Während nämlich durch den ganz kurzen Zweig A gar keine Elek-

Digitized by Google

tricität auf die Platte geht, schlägt sie, wenigstens scheinbar, den viel hundertmal längeren Weg durch den Draht *D* ein.

Verlängert man den Draht *D* noch mehr so bleibt vorerst innerhalb ziemlich weiter Gränzen die Erscheinung unverändert, und erst, wenn man die Länge desselben etwa auf das Doppelte gebracht hat, wird auch die Figur bei *A* wieder gröfser, bis bei noch beträchtlicheren Längen die Gröfsendifferenz der beiden Figuren wieder vollsändig verschwindet. Hiebei war es ganz gleichgültig, ob ein dicker oder dünner, besser oder schlechter leitender Draht angewendet, ob er in einer straffgespannten Schleife hin und her oder im Bogen herumgeführt wurde. Mit Spiraldrähten habe ich jedoch noch nicht experimentirt.

Bei der vollkommenen Neuheit der Erscheinung schien es mir nun interessant das Verhalten des Drahtes *D* an verschiedenen Stellen zu untersuchen. Es wurde defshalb eine Aenderung getroffen, wie sie in Fig. 10 Taf. III schematisch dargestellt ist. Auf die Tafel werden die Zuleiter *A*, *B*, *C* aufgesetzt, welche durch zwei Drähte *D* und *D'* miteinander verbunden sind. Wählt man nun die Länge dieser Drähte so, dafs bei *C* eine möglichst grofse, bei *A* hingegen eine möglichst kleine Figur entsteht, so wird die Figur bei *B* gröfser als jene bei *A* und kleiner als jene bei *C*. Ist jedoch die Länge des Drahtes beträchtlicher, so nähern sich die Gröfsen der Figuren *A* und *C* der Gleichheit, während *B* bei richtiger Wahl des Verhältnisses $D : D'$ ganz klein wird, ja sogar ganz verschwindet. Bei einer Schlagweite von $4{,}3^{mm}$ und den Längen $AF = 50^{cm}$ $D = 6{,}2^{m}$ $D' = 8{,}1^{m}$ waren die Figuren bei *A* und *C* grofs, während bei *B* nur ganz kleine Sternchen erschienen.

Hebt man irgend einen der Zuleiter von der Tafel ab, so werden dadurch die Figuren an den übrigen Zuleitern nicht im Geringsten geändert.

Dieser Versuch lehrt die neue Thatsache kennen, dafs die Verbindung des Zuleiters mit einem blind endenden Drahte hinreicht, um die Figur, welche am Zuleiter entsteht, ganz wesentlich zu verändern, beziehungsweise dieselbe zum

Digitized by Google

Verschwinden zu bringen. Am belehrendsten wird das Experiment, wenn man nahe beim Zuleiter *A* ein zweites Funkenmikrometer *f* (Schema: Fig. 11) anbringt, dessen eine Kugel mit *A* verbunden ist, während die andere zu dem Drahte *D* führt. Stellt man alsdann das Funkenmikrometer *f* zuerst auf eine weite Distanz ein, und verringert man diese allmählich, so sieht man, wie von dem Augenblicke an, wo der Funke bei *f* überspringt, die Figur bei *A* eine andere wird, beziehungsweise verschwindet. Beachtet man aber, dafs bei alternirenden Entladungen der Draht *D* sofort wieder vollständig entladen wird, so ergiebt sich, dafs bei einem solchen Vorgange Elektricität zuerst bis an das äufserste Ende des Drahtes *D* hinein, und sofort wieder herausgetrieben wird, dafs also hier Bewegungen stattfinden, welche einer *Reflexion* vollkommen vergleichbar sind.

Diese Betrachtung führt zu einer Hypothese über die eigenthümlichen Gröfsenveränderungen, welche die Staubfiguren bei den beschriebenen Abzweigungen erleiden.

Werden nämlich elektrische Wellen in einen Draht hineingetrieben, und müssen sie nach Reflexion am Ende desselben auf demselben Wege wieder zurückkehren, so werden die ankommenden mit den reflectirten Wellen interferiren und hiedurch Erscheinungen hervorrufen, welche den bei Orgelpfeifen beobachteten analog sind. Die bisher mitgetheilten Beobachtungen zeigen wirklich eine solche Analogie in hohem Grade, und man darf es wohl wagen, die Stellen des Drahtes, an welchen Maximal- oder Minimalfiguren erscheinen, mit den Schwingungsbäuchen und Schwingungsknoten zu vergleichen.

Die Hypothese, dafs man hier Interferenz-Erscheinungen vor sich habe, gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, dafs die Versuche nur mit alternirenden Entladungen in überzeugender Weise gelingen, während bei einfachen Entladungen zwar ebenfalls Gröfsendifferenzen der verschiedenen Figuren beobachtet werden, aber lange nicht in so hohem Grade.

Digitized by Google

§ 3. Mit den eben beschriebenen Versuchen wurde noch eine kleine Modification vorgenommen, welche abermals den Ausgangspunkt für neue Untersuchungen bildete.

Verknüpft man nämlich das Ende des Drahtes *D* (Fig. 9) wieder mit dem ersten Zuleiter *A* wie es in dem Schema (Fig. 12 Taf. III) versinnlicht ist, so kann die Figur bei richtiger Wahl der Drahtlänge ebenfalls zum Verschwinden gebracht werden. Dieser Versuch bildete eigentlich den Ausgangspunkt für die sämmtlichen bisher mitgetheilten, ich habe jedoch seine Beschreibung bis auf diese Stelle hier verschoben, da er nicht dazu geeignet ist, das Verständnifs der obigen Experimente zu erleichtern. Ich selbst glaubte in ihm zuerst ein Analogon des Savart'schen Interferenzversuches für Schallwellen gefunden zu haben, und dachte mir die Strombewegung im Sinne der gestrichelten Pfeile vor sich gehend. Die Experimente mit dem blind endenden Draht, sowie der Umstand, dafs der Abstand der beiden Abzweigungspunkte auf *A* keinen entscheidenden Einfluſs äufserte, mufsten diese Ansicht erschüttern. Um jeden Zweifel hierüber zu beseitigen, unterbrach ich die Drahtschleife *D* der Reihe nach an verschiedenen Stellen durch eine Funkenstrecke. Die Kugeln dieses zweiten Mikrometers waren hiebei einander bis auf 0,01 bis 0,03^{mm} genähert. Ich dachte mir nämlich, dafs es in dem Falle, wo der Strom von beiden Seiten her in den Draht hineinstürzt, in diesem Drahte eine Stelle geben müsse, an welcher sich die beiden Wellenzüge begegnen. Befindet sich die Funkenstrecke gerade an dieser Stelle, so mufs die Spannung auf beiden Kugeln *gleichzeitig* dieselbe Höhe erreichen, und es ist demnach an dieser Stelle kein Grund zur Entstehung eines Funkens gegeben, während man an allen andern Stellen einen solchen zu erwarten hat.

Der Funke blieb wirklich aus, wenn das Mikrometer in der Mitte der Schleife eingeschaltet wurde und erschien sobald dasselbe nur um wenige Decimeter von dieser Stelle nach der einen oder andern Seite entfernt wurde. Hiemit ist nachgewiesen, dafs der Stromlauf durch die ausgezogenen

Digitized by Google

Pfeile dargestellt wird, und anderseits *ist die kleine Verspätung sichtbar gemacht, welche der elektrische Entladungsstrom bei dem Durchlaufen weniger Decimeter Draht erleidet.*

Vor Allem suchte ich nun nach den Bedingungen, unter welchen dieser Versuch über die Verzögerung am Schlagendsten gelingt. Ich fand es dabei am Besten, direct den Entladungsstrom des Rühmkorff'schen Apparates, mithin das Schema Fig. 13, anzuwenden. Der inducirende Strom wurde durch ein Grove'sches Element erzeugt, und die Funkenstrecke im Funkenmikrometer ungefähr $F = 2^{mm}$ gemacht, da weder gröfsere noch kleinere Funkenstrecken so gute Resultate lieferten.

Unter diesen Umständen war es für die Hervorbringung des Funkens genügend, wenn der eine Draht D auch nur um 1 Decimeter länger war, als der andere. Waren sie hingegen gleich lang, so erschien niemals ein Funke. Man kann ihn jedoch augenblicklich zur Erscheinung bringen, wenn man durch Anlegen des Knopfes einer Leydner Flasche an einen der Drähte die Symmetrie der beiden Stromwege stört.

Auch bei diesen Versuchen äufserten Material und Dicke der Drähte nicht den geringsten Einfluſs. Ob ich einen versilberten Kupferdraht von $0{,}06^{mm}$ Durchmesser oder einen Eisendraht von 0,23 oder endlich einen Kupferdraht von $0{,}80^{mm}$ Durchmesser anwendete, immer blieb der Funke aus, wenn nur die beiden Drähte gleich lang waren.

Es ist mithin die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektricität für alle (gespannten) [1] *Drähte eine gleiche.*

In der bisher beschriebenen Form ist jedoch der Versuch ziemlich unscheinbar, da man nur mit sehr kleinen Funkenstrecken des Hülfsmikrometers f arbeiten kann. Ich war defshalb bestrebt, ihn in einer Weise abzuändern, welche gestattet, denselben auch einem Auditorium sichtbar zu machen.

1) Spiralförmig gewundene Drähte werden vermuthlich ein anderes Resultat geben.

Digitized by Google

Versuche mit kleinen Geissler'schen Röhren führten bis jetzt noch zu keinem entschiedenen Resultate. Dagegen kann man die Verspätung wenigstens bei Verzögerungslängen von einigen Metern recht schön auf folgende Art nachweisen. Fig. 14 Taf. III.

Theilt man einen (negativen) Entladungsschlag, am Besten den eines Rühmkorff'schen Apparates, ebenso wie oben gleich hinter dem Funkenmikrometer in zwei Zweige und verbindet man einen derselben mit der Belegung der vollkommen isolirten Probeplatte, während man den andern durch den Zuleiter A auf die obere unbelegte Fläche führt, so kann auf der oberen Tafel eine positive, negative oder auch gar keine Figur erscheinen, je nachdem der obere Zweig gröfser, kleiner oder ebenso lang ist als der untere. Und zwar müssen die Versuche in bestimmtem Sinne ausfallen, wenn sie die Vermuthung bestätigen sollen, dafs sie Zeitdifferenzen ihren Ursprung verdanken. Wenn man sich nämlich daran erinnert, dafs es gleichgültig ist, ob man positive Elektricität auf die Platte führt oder negative hinwegnimmt, so versteht man, dafs eine positive Entladung eine positive Figur hervorruft, wenn die Elektricität früher an die Spitze des Zuleiters ankommt als auf der Belegung, d. h. wenn D_1 kürzer ist als D_2. Gelangt hingegen die Entladung früher auf die Belegung, so wird der Zuleiter von der Influenzelektricität im entgegengesetzten Sinne durchlaufen und es mufs demnach auf der Glasfläche eine negative Figur entstehen, sobald D_2 kürzer ist als D_1. Im Verlaufe der Bewegung mufs diese Influenzentladung im Drahte D_1 auf die directe von F herkommende Elektricität treffen, und hiedurch der Figur ein zusammengesetzter Charakter aufgedrückt werden.

Zwischen diesen beiden Anordnungen mit ganz entgegengesetzten Resultaten mufs es aber offenbar solche geben, bei welchen gar keine Figuren entstehen, da kein Grund vorhanden ist, wefshalb eine solche der einen oder der anderen Art zu Stande kommen sollte. Dieſs mufs der Fall

Digitized by Google

seyn, wenn die Elektricität von beiden Seiten her gleichzeitig eintrifft, d. h. wenn D_1 und D_2 gleich lang [1]) sind.

Die Versuche entsprachen diesen theoretischen Voraussagungen vollkommen. Man erhält mit jeder Elektricitätsart Figuren der beiden Art, wenn man über die Längen der Drähte richtig disponirt.

Diese Behauptung könnte freilich Manchem, der den Versuch nicht unter ganz günstigen Verhältnissen anstellt, abgesehen von dem einen Falle, wo wegen vollkommener Gleichheit der beiden Zweige gar keine Figuren zu Stande kommen, unrichtig erscheinen. Es kann nämlich eintreten, dafs sämmtliche Figuren auf den ersten Blick positiv zu seyn scheinen, unter welchen Verhältnissen und mit welcher Elektricitätsart man auch arbeiten mag.

Der Grund liegt einfach darin, dafs die zusammengesetzten negativen Figuren in diesem Falle zu jener Gruppe gehören, welche bereits einen stark positiven Charakter an sich tragen und selbst bei eingehender Beschäftigung mit denselben kaum als negativ erkannt werden können.

Der nach einem Polwechsel eintretende bedeutende Gröfsenunterschied ist aber vollkommen hinreichend, um jeden Zweifel über die wahre Natur der Figuren sofort zu beseitigen und die Uebereinstimmung der Versuche mit den theoretischen Voraussetzungen zu beweisen.

Alles zusammengefafst, wurden nachfolgende Resultate gewonnen:

1) *Bietet man einer elektrischen Entladung nach Durchbrechung einer Funkenstrecke zwei Wege zur Erde dar, einen kürzern und einen längern, durch eine Probeplatte unterbrochenen, so findet bei kleinen Schlagweiten eine Theilung des Entladungsstromes statt. Bei gröfseren Funkenstrecken hingegen schlägt die Elektricität nur den kurzen*

1) Eine kleine Längendifferenz zu Gunsten des obern Drahtes kann vielleicht hiebei stattfinden, da die von unten kommende Elektricität sich über die ganze Belegung ausbreiten mufs.

Digitized by Google

Weg ein und reifst sogar aus dem andern Zweige gleichnamige Elektricität mit sich fort.

2) *Sendet man einen elektrischen Wellenzug in einen am Ende isolirten Draht, so wird derselbe am Ende reflectirt und Erscheinungen, welche diesen Vorgang bei alternirenden Entladungen begleiten, scheinen ihren Ursprung der Interferenz der ankommenden und reflectirten Wellen zu verdanken.*

3) *Eine elektrische Entladung pflanzt sich in gleich langen Drähten gleich rasch fort, ohne Rücksicht auf das Material aus welchem diese Drähte bestehen.*

III. *Ueber die elektromotorische Kraft des galvanischen Lichtbogens; von Wilhelm von Bezold.*

Im Bande CXXXI S. 536 ff. dieser Annalen hat Herr Edlund die interessante Entdeckung veröffentlicht, dafs der galvanische Lichtbogen im Stromeskreise nicht etwa, wie man früher dachte, nur die Rolle eines Widerstandes spielt, sondern dafs er auch als eine negative [1]) elektromotorische Kraft in Rechnung zu bringen ist.

Gleich nach dem Bekanntwerden dieser merkwürdigen Thatsache schien es mir, als ob es nur einer einigermafsen präcisirten Vorstellung über das Wesen des elektrischen Funkens bedürfe, um das Auftreten einer solchen elektromotorischen Kraft im Anschlusse an die Kirchhoff'sche Ableitung der Ohm'schen Gesetze zu erklären.

Da ich jedoch damals nicht absehen konnte, ob es möglich sey, einige später von Hrn. Edlund entdeckte Thatsachen mit meinen Anschauungen in Einklang zu bringen,

1) Vorausgesetzt, dafs die Summe der elektromotorischen Kräfte eine positive sey.

Digitized by Google

so unterliefs ich die Veröffentlichung meines Erklärungsversuches.

Untersuchungen, welche ich vor Kurzem über die elektrische Entladung angestellt habe, beseitigen diese Bedenken [1]), und so mag es gerechtfertigt erscheinen, wenn ich meine Hypothese, wenigstens als solche, hier mittheile.

Denkt man sich eine galvanische Kette geöffnet, so wird an den Endpunkten derselben, die ich Elektroden nennen will, verschiedene Spannung herrschen. Die Differenz dieser Spannung ist ΣE, wenn man unter E die in der Kette wirksamen elektromotorischen Kräfte versteht. Bringt man nun diese Elektroden einander immer näher, so werden sie einmal in eine Entfernung kommen, bei welcher ein Ueberspringen eines Funkens stattfindet. Dadurch wird die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden vermindert, vielleicht sogar während sehr kurzer Zeit dem Zeichen nach wechseln. Aber durch die Wirkung der in der Kette thätigen elektromotorischen Kräfte wird sich nach kurzer Zeit die ursprüngliche Spannungsdifferenz wieder herstellen, es wird abermals ein Funke überspringen, und so das Spiel immer wieder von Neuem beginnen.

Wäre die Entfernung der Elektroden geringer, als es für das Ueberspringen eines Funkens unerläfslich ist, so würde die Entladung bereits bei einer Spannungsdifferenz eintreten, welche kleiner ist als ΣE.

Es ist demnach an der Unterbrechungsstelle eine variable und zwar periodisch wechselnde Spannungsdifferenz vorhanden. Untersucht man nun den entstehenden Strom mit einem Galvanometer, so wird für diese Spannungsdifferenz ein Mittelwerth in Rechnung kommen, da die Schwingungsdauer einer Galvanometernadel jedenfalls sehr grofs ist im

1) So scheint z. B. die eine Thatsache, dafs eine Funkenstrecke in dem einen Sinne leichter von Inductionsströmen durchflossen wird, als in dem anderen (S. Edlund in diesen Ann. CXXXVI 350) im engsten Zusammenhange mit Erscheinungen zu stehen, welche ich vor Kurzem veröffentlicht habe. (Siehe die vorhergehende Abhandlung §. 1.)

Digitized by Google

Vergleiche zu der Periode, welche für die Vorgänge in der Funkenstrecke gilt.

Diese in Rechnung zu bringende mittlere Spannungsdifferenz der Elektroden besitzt jedenfalls das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Summe der elektromotorischen Kräfte. Sie könnte nämlich im Maximo, d. h. bei vollkommen geöffneter Kette, den Werth $-\Sigma E$ annehmen. Stehen die Elektroden näher, so wird der Maximalwerth zwischen $-\Sigma E$ und 0 liegen. Sollte nun sogar während einer Partialentladung die Spannungsdifferenz nach der entgegengesetzten Seite hin ausschlagen, so wird dieser Ausschlag doch keinenfalls dem ursprünglichen an Gröfse gleichkommen und mithin der Mittelwerth immer negativ bleiben.

Obgleich nun diese allgemeine Betrachtung hinreichend ist, um die Vorstellung zu begründen, dafs die Funkenstrecke auch als elektromotorische Kraft sich geltend machen mufs, so kann doch erst aus einer strengen mathematischen Behandlung ersehen werden, von welchen Momenten diese elektromotorische Kraft abhängig ist, und welche weitere Hypothesen über den Vorgang in der Funkenstrecke ebenfalls gemacht werden müssen, um das Gesetz dieser Kraft mit den Thatsachen in Einklang zu bringen.

Ist $q\,dt$ die Elektricitätsmenge, welche in dem Zeitelemente dt, durch einen Querschnitt des Stromkreises geht, so fliefst während der Dauer θ einer Partialentladung durch denselben die Menge $\int_0^\theta q\,dt$, und diese Menge mufs für alle Querschnitte eine gleiche seyn, da der Zustand nach jeder Partialentladung immer wieder derselbe ist, also nirgends dauernde Anhäufungen von Elektricität stattfinden.

Finden aber in der Zeiteinheit n Partialentladungen statt, so erhält man als Maafs der mit einem Galvanometer geprüften Stromes Intensität

$$J = n \int_0^\theta q\,dt = n \,.\, Q$$

Digitized by Google

oder da $n = \frac{1}{\theta}$

$$J = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} q\,dt = \frac{Q}{\theta} \quad ^{1})$$

Macht man nun die Annahme, dafs bei linearer Anordnung sämmtlicher Leiter, wie man sie bei Herstellung des galvanischen Lichtbogens stets benutzt, die Inductionsströme gegen den primären Strom verschwinden, und dafs die in jedem Augenblicke in Bewegung gesetzten Elektricitätsmengen nur durch das herrschende Gefälle und die Leitungsfähigkeit bedingt werden, so kann man für die zur Zeit t in Bewegung gesetzten Elektricitätsmengen Formeln aufstellen, welche den für stationäre Ströme gültigen vollkommen analog sind.

Bezeichnet man nämlich die Spannungen an den Enden der einzelnen Leiterstreken der Reihe nach durch V'_1 und V''_1, V'_2 und V''_2 bis zu V'_n und V''_n, die Längen und Leitungsfähigkeiten der einzelnen Strecken durch $l_1\, l_2 \ldots l_n$ und $k_1\, k_2 \ldots k_n$, so erhält man für die Elektricitätsmengen $q_1\, q_2 \ldots q_n$, welche nach Fixirung des jeweiligen Zustandes in der Zeiteinheit den Querschnitt durchströmen würden, die Gleichungen:

$$q_1 = \frac{k_1}{l_1}(V'_1 - V''_1)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$q_n = \frac{k_n}{l_n}(V'_n - V''_n)$$

Für die Funkenstrecke selbst läfst sich die entsprechende Gleichung nicht aufstellen, da das Gesetz für die Vorgänge in derselben nicht bekannt ist. Wohl aber weifs man, dafs während einer Periode θ die ganze Elektricitätsmenge die Funkenstrecke passiren mufs, welche jeden übrigen Querschnitt durchströmt, d. h. es mufs

1) Der Fall, wo $\frac{1}{\theta}$ keine ganze Zahl ist, braucht nicht berücksichtigt zu werden, da man die Zeiteinheit beliebig wählen kann.

Digitized by Google

$$\int_0^\theta q_f\,dt = \int_0^\theta q_1\,dt = \ldots\ldots = \int_0^\theta q_n\,dt = Q$$

seyn, wenn $q_f\,dt$ die Elektricitätsmenge ist, welche die Funkenstrecke im Zeitelemente dt durchläuft.

Ueber q_f weifs man aufserdem noch, dafs es eine periodische Funktion der Zeit seyn mufs, also etwa $q_f = f(t)$.

Bildet man nun die verschiedenen Integrale, so erhält man die Gleichungen:

$$\int_0^\theta q_1\,dt = \frac{k_1}{l_1}\int_0^\theta (V'_1 - V''_1)\,dt$$

$$\int_0^\theta q_2\,dt = \frac{k_2}{l_2}\int_0^\theta (V'_2 - V''_2)\,dt$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\int_0^\theta q_n\,dt = \frac{k_n}{l_n}\int_0^\theta (V'_n - V''_n)\,dt$$

$$\int_0^\theta q_f\,dt = \int_0^\theta f(t)\,dt.$$

Da die Funkenstrecke ebenfalls einen Widerstand besitzt, so mufs der Werth des letzten Integrales der Länge der Funkenstrecke umgekehrt proportional seyn oder es mufs

$$\int_0^\theta f(t)\,dt = \frac{k_f}{l_f}\int_0^\theta F(t)\,dt$$

seyn. k_f spielt in dieser Formel die Rolle der Leitungsfähigkeit, ohne dafs man diese Constante wirklich als Leitungsfähigkeit bezeichnen dürfte, da der letztere Begriff sich gar nicht auf die Funkenstrecke übertragen läfst.

Setzt man nun $\frac{l_1}{k_1} = w_1$ usw., so erhält man

Digitized by Google

$$w_1 \int_0^\theta q_1 \, dt = \int_0^\theta (V'_1 - V''_1) \, dt$$

. . . . . .

$$w_n \int_0^\theta q_n \, dt = \int_0^\theta (V'_n - V''_n) \, dt$$

$$w_f \int_0^\theta q_f \, dt = \int_0^\theta F(t) \, dt$$

und durch Addition

$$Q \Sigma w = \int_0^\theta \left[(V'_2 - V''_1) + (V'_3 - V''_2) + \ldots (V'_n - V''_{n-1}) \right] dt + \int_0^\theta (V'_1 - V''_n) \, dt + \int_0^\theta F(t) \, dt.$$

Das erste dieser Integrale ist nichts anderes als die Summe der elektromotorischen Kräfte, multiplicirt mit der Periode θ, d. h. es ist $= \theta \Sigma E$. $V'_1 - V''_n$ ist eine nach θ periodische Function der Zeit, sie möge durch $\Phi(t)$ bezeichnet werden. Da Ft eine eben solche Funktion ist, so können wir die beiden gleich zusammenfassen, indem wir

$$\Phi(t) + F(t) - \Psi(t) \text{ setzen } [1].$$

Diese neue Funktion $\Psi(t)$ ist dann abermals eine periodische Function von t mit der Periode θ.

Man erhält demnach

$$Q \Sigma w = \theta \Sigma E - \int_0^\theta \Psi(t) \, dt$$

und für die Stromintensität

$$J = \frac{E\Sigma - \frac{1}{\theta} \int_0^\theta \Psi(t) \, dt}{\Sigma w}$$

1) Die Summe $\Phi(t) + F(t)$ mufs jedenfalls negativ seyn, wenn das Endresultat mit den Thatsachen und mit der bereits gegebenen allgemeinen Betrachtung übereinstimmen soll.

Digitized by Google

Setzt man $\frac{1}{\theta}\int \Psi(t)\,dt = D$, so ergiebt sich

$$J = \frac{\Sigma E - D}{\Sigma}$$

d. i. eine Formel, wie sie den Beobachtungen des Hrn. Edlund entspricht.

Soll jedoch diese Uebereinstimmung mit den Beobachtungen eine vollkommene seyn, so mufs der Vorgang in der Funkenstrecke bestimmten Bedingungen genügen, d. h. es mufs die Funktion $\Psi(t)$ solche Bedingungen erfüllen.

So mufs z. B. entweder die Periode θ von der Summe der elektromotorischen Kräfte unabhängig seyn, oder es mufs

$$\int_0^{\theta} \Psi(t)\,dt = \theta \,.\, K$$

seyn, wenn D einen für gegebene Elektroden constanten Werth besitzen soll.

Man sieht demnach, dafs die eben durchgeführte Betrachtung wohl im Stande ist das Auftreten einer elektromotorischen Kraft im galvanischen Lichtbogen im Allgemeinen zu erklären, dafs sie aber ganz bestimmte Voraussetzungen über die Vorgänge im Lichtbogen in sich schliefst.

Die Vorstellungen über diese Vorgänge genauer zu präcisiren scheint mir bei dem gegenwärtigen Stande der Experimentaluntersuchungen über den Entladungsfunken und den galvanischen Lichtbogen noch nicht wohl thunlich. Die mitgetheilten Formeln scheinen hier einen ziemlich grofsen Spielraum zu bieten.

Wenn demnach auch der eben gegebene Versuch einer Erklärung weit davon entfernt ist, erschöpfend zu seyn, so kann er doch vielleicht brauchbare Richtpunkte für weitere Experimentaluntersuchungen abgeben. Sollte dieſs der Fall seyn, so haben diese Zeilen ihren Zweck erreicht, selbst wenn solche weitere Untersuchungen die hier vorgetragene als unhaltbar erweisen solten.

Digitized by Google

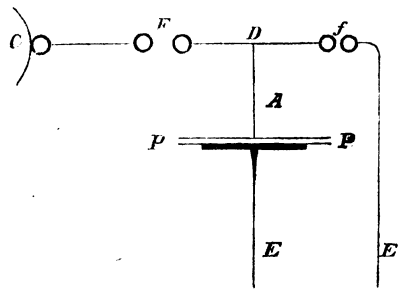
Anhang

über die Zerlegung einer Entladung in Partialentladungen.

Die ganze hier angestellte Betrachtung stützt sich auf die Veraussetzung, dafs der elektrische Funke im Allgemeinen aus einer Reihe von Partialentladungen bestehe. Die Existenz solcher Partialentladungen kann man auch ohne rotirenden Spiegel recht hübsch durch folgenden Versuch nachweisen.

Der (beispielsweise positive) Conductor *C* einer Elektrisirmaschine wird mit der einen Kugel eines Funkenmikrometers *F* verbunden. Von der anderen Kugel dieses

Fig. 1.



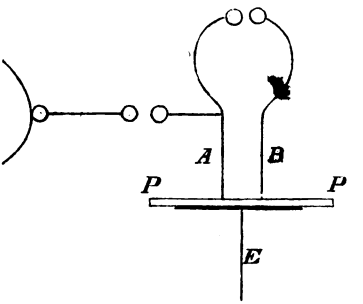
Instrumentes geht ein Draht *D* zu einem zweiten Funkenmikrometer *f* mit etwas geringerer Schlagweite. Von diesem Draht *D* führt an irgend einer Stelle zwischen *F* und *f* eine Stricknadel *A* auf die unbelegte Fläche einer einseitig belegten Glastafel *P*, deren untere, belegte Fläche zur Erde abgeleitet ist. Die zweite Kugel des Funkenmikrometers *f* ist ebenfalls leitend mit der Erde verbunden.

Versetzt man nun die Scheibe der Elektrisirmaschine in langsame Drehung bis ein Funke überspringt, so entsteht auf der Probeplatte eine zusammengesetzte Figur, z. B. ein gelber Stern mit rothem Centrum oder sogar mehrere Figuren ineinander. Es mufs demnach die Ladung auf der ersten Kugel von *f* zu einer bestimmten Höhe anwachsen bis eine Entladung erfolgen kann.

Digitized by Google

Führt man den mit der zweiten Kugel des Mikrometers verbundenen Draht *D* nicht direct zur Erde, sondern eben-

Fig. 2.



falls auf die Probeplatte, indem man ihn in eine Nadel *B* endigen läfst, so erhält man bei *B* eine einfache, bei *A* eine zusammengesetzte Figur.

Viel schöner gelingen die Versuche, wenn man die Elektrisirmaschine durch einem Rühmkorff'schen Apparat ersetzt, dann entstehen bei Anwendung des Schema Fig. 1 Figuren, wie sie in Fig. 5 Taf. V abgebildet sind.

Diese Figuren, deren Originale durch unmittelbaren Abdruck von der Platte fixirt wurden, lassen die aufeinanderfolgenden Partialentladungen so schön erkennen, als man nur irgend wünschen kann.

IV. *Ueber die Theorie der neuesten Elektrophormaschine und der überzähligen Conductoren; von P. Riefs.*

(Aus den Monatsberichten der Akad. Januar 1870.)

Bei der Beurtheilung von Influenzmaschinen herrscht noch grofse Verwirrung. Während im Laufe der letzten Jahre drei oder vier Influenzmaschinen als wesentlich neue beschrieben wurden, in welchen leicht alte Apparate zu er-

Digitized by Google

kennen sind, ist die neueste Elektrophormaschine vom Erfinder, dem Dr. Holtz, als eine alte Maschine in neuer Gestalt eingeführt worden [1]), obgleich sie mir wesentlich neu erscheint. — Das von mir vor drei Jahren angewandte Princip zur Unterscheidung solcher Maschinen besteht darin [2]), dafs man die durch Influenz erregten Elektricitäten in Betracht zieht, und die Maschinen nach den Combinationen dieser Elektricitäten ordnet, welche sie benutzen. Eine Maschine also von noch so ungewöhnlichem Aussehn, welche eine bereits benutzte Combination der Influenzelektricitäten anwendet, ist als wesentlich alte, und eine Maschine, einer bekannten im Aussehn noch so ähnlich, ist als wesentlich neue Maschine anzusehen, wenn sie eine Combination benutzt, die noch keine Anwendung gefunden hat. In diesem Sinne habe ich meine Meinung über die neueste Elektrophormaschine zu begründen.

Die Elektrophormaschinen zeigen im Allgemeinen einen Papierkuchen, davor einen Metallconductor, der mit einem Metallkamm endigt, und eine Glasscheibe, die zwischen beiden rotirt. Nachdem der Papierkuchen elektrisirt worden, kommen durch Doppel-Influenz *drei* nachweisbare Portionen von Elektricität zum Vorschein: im Conductor die Menge $+m$, auf der (dem Kuchen zugewandten) Vorderfläche der Glasscheibe die Menge $-p$, auf ihrer Hinterfläche die Menge $-m$. Ich erinnere daran, dafs m und p ächte Brüche sind, wenn der erregende Kuchen die Elektricitätsmenge 1 besitzt und dafs hier die Vorzeichen die Elektricitätsart in Bezug auf die der Kuchen angeben. Vom positiv elektrischen Kuchen erregt, bezeichnet $+m$ positive $-m$ und $-p$ negative Elektricität, vom negativen Kuchen erregt $-m$ und $-p$ positive, $+m$ negative Elektricität.

Die vor drei Jahren bekannten drei Elektrophormaschinen mit Doppel-Influenz habe ich am angeführten Orte folgendermaafsen geordnet, wobei ich hier noch äufsere Kennzeichen hinzusetze:

1) Poggend. Annalen Bd. 136, S. 171.
2) Akad Monatsb. 1867, S. 203. Pogg. Ann. Bd. 131, S. 236.

Digitized by Google

Töplers Maschine benutzt die Elektricitätsmenge $-m$ und besitzt in einfachster Einrichtung drei drehbare Glasscheiben.

Holtz erste Maschine benutzt die Combination der Mengen $(+m)$ $(-m)$ $(-p)$ und besitzt nur Eine drehbare Scheibe.

Holtz zweite Maschine benutzt die Combination $(+m)$ $(-m)$ und besitzt zwei Scheiben, die in entgegengesetzter Richtung gedreht werden und abwechselnd die Rolle der Papierkuchen übernehmen.

Als zu neuen Maschinen brauchbar hatte ich die Combinationen $(+m)$ $(-p)$ und $(-m)$ $(-p)$ bezeichnet.

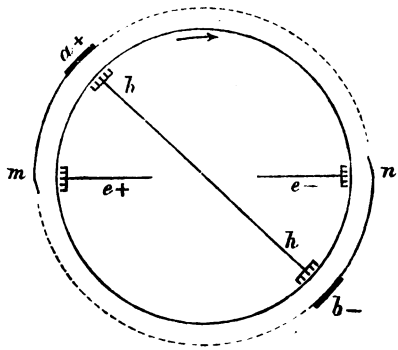
Die neueste von Holtz construirte Elektrophormaschine, deren Theorie hier folgt, gebraucht neben der Combination $(+m)$ $(-m)$ $(-p)$ die Combination $(-m)$ $(-p)$ und besitzt Eine drehbare Scheibe. Ich will diese Maschine, des leichteren Verständnisses wegen, zuerst in der einfachen Form beschreiben, in der ich sie benutzt habe, bei welcher nur $(-m)$ $(-p)$ zur Anwendung kommt, und dann die Einrichtung anführen, die ihr Holtz gegeben hat.

Eine vertikale drehbare Glasscheibe von 15 Zoll Durchmesser befindet sich zwischen einer ihr parallelen ruhenden, mit zwei Ausschnitten versehenen Glascheibe und zwei horizontalen, der Mitte der Ausschnitte gegenüberliegenden Metallkämmen, deren Stiele in gewöhnlicher Weise mit zwei verschiebbaren Metallstäben, den Elektroden, verbunden sind. An der freien Fläche der ruhenden Scheibe, entfernt von den Ausschnitten, ist in einem gegen den Horizont geneigten Durchmesser, über und unter der Ebene der Kämme, ein etwa 4 Zoll langes $\frac{3}{4}$ Zoll breites Papierstück (der Kuchen) befestigt, von welchem ein $1\frac{1}{2}$ Linie breiter, nahe 5 Zoll langer Papierstreifen zum nächsten Ausschnitte geht und mit einer in den Ausschnitt hineinragenden Cartonspitze endigt. Jede Cartonspitze tritt etwa 1 Zoll vor den Metallkamm ihrer Seite hervor. Den beiden Papierkuchen stehen zwei Metallkämme (zur Unterscheidung die *schrägen* genannt) gegenüber, die dauernd mit einander

Digitized by Google

metallisch verbunden sind. Die Scheibe wird, wie an der alten Maschine, in der Richtung von einer Cartonspitze zu dem mit ihr verbundenen Kuchen schnell umgedreht. Zur bequemen Darstellung der Figur denke man sich, wie es Hr. Bertin gethan hat [1]), statt der beiden Glasscheiben einen hohlen Glascylinder um seine Axe drehbar, in einen ruhenden Cylinder gesteckt, und zeichne deren Querschnitt. Papierkuchen und Metallkämme kommen dann in der Bild-

Fig. 1.



ebene zu liegen. Der innere Kreis entspricht der rotirenden, der äufsere punktirte der ruhenden Glasscheibe der Maschine. Die schrägen mit einander verbundenen Metallkämme sind bei *h* und *h*, die horizontalen Kämme mit den zum Experimente dienenden Elektroden bei *e* und *e* deutlich, die Papierkuchen bei *a* und *b* nebst ihren Verlängerungen bis zu den Ausschnitten der ruhenden Scheibe, vor welche die Cartonspitzen *m* und *n* hervortreten.

An der alten (ersten) Holtz'schen Maschine sind nur zwei Metallkämme mit gegenüberliegenden horizontalen Papierkuchen vorhanden, und jeder Kamm hat eine zwiefache Bestimmung: er empfängt Elektricität von der gedrehten Scheibe durch *sogenannte Einsaugung* [2]) zur Abgabe an die

1) *Annal. de chimie* (4) 13. 190.

2) Einsaugung bezeichnet den Erfolg der Erregung eines Leiters durch Influenz, die sich von der gewöhnlichen Erregung dadurch unter-

Digitized by Google

mit ihm verbundene Elektrode und er elektrisirt die Scheibe mit entgegengesetzter Art. Diese Elektrisirung ist abhängig von der Elektricität, welche die Elektrode bereits besitzt, nimmt mit zunehmender Menge dieser Elektricität schnell ab und hört bald auf. Die sogenannte Einsaugung von El. durch den Metallkamm nimmt zwar gleichfalls ab mit steigender Elektrisirung der Elektroden, aber bei Weitem langsamer, weil die elektrische Glasfläche dem Kamme näher steht, als die elektrische Papierfläche. Entfernt man die Stelle der Elektrisirung der Scheibe von der Stelle der Einsaugung, so läfst sich eine gröfsere Dichtigkeit in den Elektroden erlangen. Diese Trennung der beiden Stellen ist bereits in Töpler's Maschine und in Holtz' zweiter Maschine vorgenommen und jetzt in der hier betrachteten Elektrophormaschine. Die horizontalen Kämme *e* dienen als Einsauger, während die schrägen Kämme *h* die Glasscheibe mit Elektricität versehen, also mit den ihnen gegenüberstehenden Papierkuchen die Rolle der Reibzeuge an der gewöhnlichen Elektrisirmaschine übernehmen. Da diese schrägen Kämme mit einander verbunden sind, so können, während die Maschine in Gang gesetzt wird, die Elektroden unverbunden bleiben. Dieſs ist auch bei Holtz' zweiter Maschine der Fall, während an seiner ersten Maschine die Elektroden in Berührung seyn müssen.

Die neue Maschine wirkt in folgender Weise. Es sei der Papierkuchen *b* negativ el. gemacht; der ihm gegenüberstehende Metallkamm *h* erhält durch Influenz negative El., die aber sogleich verschwindet, weil jener mit dem diametralen Kamme verbunden ist. Die Glasscheibe vor dem

scheidet, dafs dabei die erregende Elektricität zerstört wird. Der Metallkamm der Maschine wird von der Elektricität der rotirenden Scheibe ebenso influencirt, wie von dem elektrischen Papierkuchen, aber die Elektricität des Kuchens bleibt erhalten, während die der Scheibe durch die vom Kamme elektrisirte Luft vernichtet wird. In beiden Fällen erhält der mit dem Kamme verbundene Metallstab Elektricität derselben Art, die der erregenden gleichnamig ist, aber bei der Erregung durch den Papierkuchen wird nebenbei die Glasscheibe mit der ausströmenden (ungleichnamigen) El. geladen.

Digitized by Google

Kamme wird auf beiden Flächen positiv elektrisch und, in der Richtung des Pfeiles rotirend, zu der Cartonspitze *m* des zweiten Kuchens geführt, den die Vorderfläche der Scheibe mit positiver Elektricität versieht, wonach der horizontale Kamm *e* + die Elektricität der Hinterfläche aufnimmt. Der Papierkuchen *a* ist nun positiv elektrisch, er erregt in seinem Metallkamme positive Elektricität, die wiederum verschwindet, und versieht beide Flächen der vor ihm befindlichen Glasscheibe mit negativer El., die zur weiteren Elektrisirung des Kuchens *b* und zur Verstärkung der El. der Elektrode *e* — verwendet wird. Diese Verstärkung wird länger fortdauern, als an der alten Maschine, weil die Doppel-Influenz stets an den nicht elektrischen Kämmen *h* wirkt. Der die Kämme verbindende Metallstab erhält nämlich von den Kämmen ziemlich gleiche Mengen entgegengesetzter El. und soll neutral bleiben; man kann ihn mit Vortheil zur Erde ableiten. Es wird sich daher an dieser Maschine eine Flasche zu höherer Dichtigkeit laden, ein längerer Entladungsfunke erhalten lassen.

Eine alte (erste) Holtz'sche Maschine ist in wenigen Minuten in die hier beschriebene zu verwandeln, indem man die ruhende Glasscheibe durch eine mit andern Papierbelegungen versehene ersetzt, und zwei schräge mit einander metallisch verbundene Metallkämme anbringt. Zu einer Zeit, als meine alte Maschine Funken von nur $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge lieferte, gab sie nach Verwandlung in die neue Maschine, bei Anwendung derselben rotirenden Scheibe, derselben Ladeflaschen und Elektrodenendigungen (Kugeln von $8\frac{3}{4}$ Linien Durchmesser) Funken von $5\frac{1}{4}$ Zoll Länge.

Vergleicht man in dieser Weise die erste Holtz'sche Maschine mit der neuen und erzeugt Funken gleicher Länge, so findet man den Funkenstrom der alten Maschine ungleich dichter als an der neuen, eine Folge davon, dafs an der ersten Maschine jede Elektrode zwei Portionen Elektricität, an der letzten nur Eine davon empfängt. Die in der Elektrode durch den Papierkuchen erregte Elektricität fügt sich in der alten Maschine zu der durch die el. Glasfläche er-

Digitized by Google

regten El., während in der neuen der Funke nur von der letzten Erregung herrührt. Auch tritt an der neuen Maschine ein Polwechsel häufiger ein, als an der alten, weil den Elektroden keine Kuchen gegenüberliegen, die mit ihnen die gleiche Elektricitätsart besitzen und dadurch das Austreten der in den Elektroden gesammelten El. erschweren.

Beide Mängel hat **Holtz** verringert, indem er an dem Rande jedes Ausschnittes (bei *m* und *n* der Figur) einen horizontalen Papierkuchen angebracht hat, welcher die Cartonspitze trägt [1]). So habe ich die Maschine ausgeführt gesehen, die also zwei Ausschnitte, zwei Paare von Metallkämmen und ihnen gegenüber zwei Paare von Papierkuchen besitzt und als die Verbindung der alten Elektrophormaschine, welche die Combination $(+m)$ $(-m)$ $(-p)$ mit der neuen, die nur $(-m)$ $(-p)$ benutzt, anzusehen ist. Das Spiel dieser zusammengesetzten Maschine zeigt bei geöffneten Elektroden drei Phasen.

So lange die von einander entfernten Elektroden nicht oder schwach elektrisch sind, geht die Doppel-Influenz von den horizontalen Papierkuchen aus, und jede Elektrode erhält Influenzelektricität sowohl durch die auf ihrem Kuchen, wie durch die auf der rotirenden Glasscheibe befindliche Elektricität, oder, wie man bequemer sagt, jeder Elektrodenkamm wird durch seinen Kuchen elektrisirt und saugt die El. der Scheibe ein (siehe Anmerk. S. 563). Aber nicht alle der Scheibe mitgetheilte Elektricität wird eingesaugt. Weil nämlich die Scheibe, ehe sie an einen Elektrodenkamm tritt, einem schrägen Kamme vorbeigeht und diesem näher steht, als der auf der ruhenden Scheibe befindliche Kuchen, so wirkt die Elektricität der rotirenden Scheibe stärker auf den schrägen Kamm, als die ihr entgegengesetzte Elektricität des Kuchens, und in Folge davon wird ein Theil der

1) In der Abbildung der Maschine, Pogg. Annalen Bd. 136 Taf. 5 obere Figur, hangen die beiden Papierkuchen jeder Seite nicht durch einen schmalen Papierstreifen, sondern in ganzer Breite zusammen, eine spätere unwesentliche Aenderung.

Digitized by Google

Elektricität der Scheibe vernichtet. Mit steigender Ladung der Elektroden tritt die zweite Phase ein: die Doppel-Influenz der horizontalen Kuchen nimmt ab, auf die rotirende Scheibe strömt vom Elektrodenkamme weniger Elektricität, die Doppel-Influenz der schrägen Kuchen wird merklich, vermehrt die El. der Scheibe und nimmt so lange zu, bis sie zuletzt, wenn die Elektroden nicht mehr erregbar sind, allein vorhanden ist. In dieser dritten Phase wirken die horizontalen Kämme nur als Einsauger, die schrägen nur als Erreger.

Ist der Funke ausgebrochen, die Elektroden demnach nur schwach elektrisch, so beginnt das Spiel von Neuem. Man sieht, dafs die Maschine sowohl bei offenen wie geschlossenen Elektroden erregt werden kann, und dafs sie bei geschlossenen oder abgeleiteten Elektroden bei der ersten Phase stehen bleibt und weniger El. zum Gebrauche liefert, als die alte Maschine, welche die Combination $(+m)$ $(-m)$ $(-p)$ allein benutzt, hingegen bei geöffneten Elektroden mehr El. liefert, wenn sie die zu den drei Phasen nöthige Zeit hindurch wirkt. Im Finstern wird das beschriebene Spiel der Maschine dadurch sichtbar, dafs je zwei einander nächste Kämme (zusammenhängenden Kuchen zugehörig) bei weit geöffneten Elektroden die gleiche Lichterscheinung zeigen, bei geschlossenen Elektroden die entgegengesetzte (Garben und Sterne).

Der Vorzug der neuen zusammengesetzten Maschine vor der neuen einfachen besteht nicht nur darin, dafs sie, wie oben erörtert wurde, an Elektricität ergiebiger und dafs bei ihr der Polwechsel erschwert ist, sondern auch darin, dafs sie eine gröfsere Ansammlung von El. erlaubt Die horizontalen Papierkuchen unterstützen nämlich die Einsaugung der El. der Scheibe durch die Elektrodenkämme; wenn die Kämme der einfachen Maschine so stark elektrisch sind, dafs sie von der Scheibe keine El. mehr aufnehmen, so werden sie es an der zusammengesetzten Maschine thun, weil die ihnen gegenüberliegenden Kuchen El. derselben

Digitized by Google

Art besitzen, von der die aufzunehmende El. ist. Da nun die Länge der Funken von der Dichtigkeit der angesammelten El. abhängt, so wird die zuletzt beschriebene Maschine die längsten Funken liefern. An meiner nicht dazu gebauten, sondern nur eingerichteten Maschine, deren rotirende Scheibe 15 Zoll breit ist, erhielt ich Funken von 6 Zoll, und an einer eigens für lange Funken gebauten Maschine mit 14 zölliger Scheibe habe ich Funken von nahe 7 Zoll Länge gesehen.

Ein Polwechsel der Maschine wird in den häufigsten Fällen dadurch herbeigeführt, das die Elektrodenkämme bei zu grofser el. Dichtigkeit ihre Elektricität auf die rotirende Scheibe ausströmen. Die von einer Elektrode mit ihrer El. geladene Scheibe geht dem zur Elektrode gehörigen Kuchen nahe vorbei, der Elektricität derselben Art besitzt, und in Folge davon diese Elektricität durch die Cartonspitze auf die von der Elektrode abgewandte Scheibenfläche strömen läfst. Die Scheibe bringt bei der Rotation an die Cartonspitze des diametralen Kuchens die entgegengesetzte Elektricität von der, die sie ihm früher zugeführt hatte und entladet ihn. Um ein Beispiel zu geben: die negative Elektrode ströme negative Elektricität auf die ihr zugewandte Scheibenfläche, diese geht an dem negativen Kuchen vorbei, der in Folge davon negative El. auf die abgewandte Scheibenfläche strömen läfst; die erste Fläche verliert ihre Elektricität am schrägen Kamme, die zweite bringt ihre negative El. zur Cartonspitze des positiven Kuchens, der dadurch entladen wird. Besitzen beide Kuchen Elektricität in nahe gleicher Menge, so werden sie entladen, die Maschine erlischt: sind die Mengen ungleich, so behält Ein Kuchen die ihm zugeführte Elektricitätsart und die Maschine kommt mit vertauschten Polen wieder in Wirksamkeit. Aufser dieser Veranlassung des Polwechsels tritt noch eine andere ein, wenn die Elektroden eine starke el. Dichtigkeit plötzlich verlieren. Diefs zeigt ein auffallender Versuch. Man errege die Maschine bei geschlossenen Elektroden; sie wird, so lange die Scheibe gedreht wird, ohne Polwechsel in Thätig-

Digitized by Google

keit bleiben. Oeffnet man aber die Elektroden, nimmt eine Anzahl langer Funken, und schliefst bei fortdauernder Drehung die Elektroden oder bringt ihre Enden einander nahe, so erlischt die Maschine oder wechselt ihre Pole. Bei schlechter (leitender) Beschaffenheit der rotirenden Scheibe geschieht Diefs immer, bei guter Beschaffenheit zuweilen, aber auch bei dem besten Glase habe ich es eintreten sehen, wenn die Luft sehr feucht war. Der Versuch ist ein gutes Prüfungsmittel für die rotirende Scheibe. Die Ursache dieser Erscheinung ist, wie früher, das Ausströmen der Elektricität der Papierkuchen auf die rotirende Scheibe. Früher wurde es durch die von den Elektroden ausgeströmte Elektricität veranlafst, hier dadurch, dafs die Elektrodenkämme, so lange sie stark elektrisch sind, das Ausströmen der gleichnamigen Elektricität aus den ihnen nachstehenden Cartonspitzen hindern, und dafs diese Hinderung aufhört, wenn die Kämme unelektrisch werden. Natürlich erfolgt die Ausströmung um so leichter, je dichtere Elektricität der Kuchen besitzt und je besser leitend die ihr naheliegende Glasfläche ist.

Je längere Funken von einer Elektrophormaschine genommen werden, desto mehr Gelegenheit wird zu einem Polwechsel gegeben. Die Elektroden und die mit ihnen verbundenen Flaschen müssen zu grofser Dichtigkeit geladen werden, leicht strömt, vor dem Ausbruche eines Funkens, die Elektricität der Flaschen und danach die der Kuchen auf die Scheibe, oder nach dem Ausbruche desselben, der die Elektroden schwach elektrisch zurückläfst, die Elektricität der Kuchen allein, und in jedem von beiden Fällen erfolgt das Erlöschen oder der Polwechsel der Maschine. Die gröfste Länge, bis zu welcher man die Funken ohne diese Störung bringen kann, ist nicht nur nach der Maschine verschieden, die man benutzt, sondern auch bei derselben Maschine nach dem Zustande der Luft. Zur Erlangung einer Reihe von Funken gleicher Richtung und bedeutender Länge wird daher die Elektrisirmaschine ein besseres Mittel bleiben als die Elektrophormaschine.

Digitized by Google

Die überzähligen Conductoren.

Das erörterte Spiel der Maschine mit zwei Paaren von Papierkuchen gibt Rechenschaft über den bisher unerklärten Nutzen der *überzähligen Conductoren* an der ersten Holtz'schen Maschine. So werden von Holtz zwei diametral gestellte Metallkämme vor der rotirenden Glasscheibe genannt, unbelegten Stellen der ruhenden Scheibe gegenüber. Jeder Kamm ist entweder mit der ihm in der Richtung der Drehung folgenden Elektrode verbunden, oder beide Kämme sind mit einander verbunden [1]). Hat die Maschine lange geruht, so verhindern die überzähligen Conductoren ihre Erregung, ist sie aber kurz zuvor längere Zeit in Gang gewesen, so wirkt die Maschine weiter fort und die Conductoren erschweren die Umkehrung der Polarität der Elektroden. Diese Wirkung ist folgendermaafsen abzuleiten.

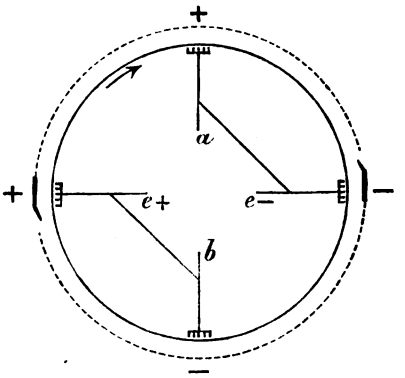
Die rotirende Scheibe wird, wie ich bei der Beschreibung der alten Maschine gezeigt habe, durch ihren horizontalen Durchmesser in entgegengesetzt elektrische Hälften getheilt [2]). Die obere Hälfte der rotirenden Scheibe Fig. 2 sey auf beiden Flächen negativ, die untere positiv, es seyen die überzähligen Conductoren *a* und *b* nicht vorhanden. Bei der gebotenen Richtung der Drehung der Scheibe erhält die Elektrode wie der Papierkuchen zur rechten Hand negative El., die zur linken positive. Nun seyen die Elektroden so stark elektrisch geworden, dafs sie durch ihre Papierkuchen nicht mehr erregt werden. Die rotirende Scheibe tritt unelektrisch an die Elektroden; es strömt von jeder Elektrode die auf ihr angesammelte El. und in Folge davon, wie oben angegeben wurde, auch die El. der Kuchen auf die Scheibe. Durch die Rotation wird positive El. zum negativen Kuchen gebracht, negative zum positiven, und die Maschine erlischt oder wirkt mit verwechselten Polen weiter fort. Diefs wird erschwert durch Anbringung der überzähligen Conductoren *a* und *b*, von welchen jeder

1) Pogg. Ann. 127. 323.
2) Akad. Monatsber. 1867. 198. Pogg. Ann. 131. 230.

Digitized by Google

mit der in der Drehungsrichtung der Scheibe folgenden Elektrode metallisch verbunden ist.

Fig. 2.



Wie ich nämlich am angeführten Orte angegeben habe, liegt der negativ elektrischen Hälfte der rotirenden Scheibe die durch Influenz positiv gewordene Hälfte der ruhenden Scheibe parallel nahe, und der positiven Hälfte die negativ gewordene [1]). Indem die elektrisch gewordene ruhende Scheibe auf die überzähligen Conductoren erregend wirkt, verhindert sie, dafs die rotirende Scheibe unelektrisch an die Elektrodenkämme tritt, hebt also diesen Grund des Polwechsels der Maschine auf. Indem z. B. die linke Seite der rotirenden Scheibe an den überzähligen Conductor *a* tritt, wird sie auf beiden Flächen negativ elektrisch und

1) Es ist ein bekannter Versuch, dafs wenn die Maschine (auch ohne überzählige Conductoren) längere Zeit gewirkt hat, und die ruhende Scheibe der Drehungsrichtung der beweglichen entgegen, so weit verschoben wird, dafs die Elektrodenkämme unbelegten Stellen der ruhenden Scheibe gegenüberstehn, die Maschine kürzere oder längere Zeit fortwirkt, ganz so, nur mit geringerer Elektricitätsmenge, als ob die Papierkuchen den Kämmen gegenüberständen. Daraus folgt, dafs die ruhende Scheibe unterhalb des negativen Kuchens in der Figur negativ, und oberhalb des positiven Kuchens positiv elektrisch ist. Diese Elektricität der ruhenden Scheibe unterstützt die Aufnahme der El. der rotirenden Scheibe durch die Elektrodenkämme.

Digitized by Google

theilt dem negativen Kuchen und der Elektrode *e* — negativ El. mit. Wenn nämlich die Elektrode *e* + so stark positiv elektrisch ist, dafs sie vom positiven Kuchen nicht mehr erregt wird, so kann die positiv elektrische ruhende Scheibe dennoch den Conductor *a* erregen, weil dieser negativ elektrisch ist. Die Elektrode *e* — erhält aber hierdurch keine Verstärkung ihrer Elektricität. Der Conductor *a* kann, nach dem Grundgesetze der Influenz, auf die Scheibe nur gerade so viel negative Elektricität strömen lassen, als er selbst positive El. zurückbehält, und diese Elektricität giebt er der mit ihm verbundenen Elektrode *e* —, zerstört also die zugeführte negative El.

So lange die Elektrodenkämme noch erregbar sind und die Scheibe mit El. versehen, wird diese Elektricität nutzbar, da ein Theil derselben von je einem Conductor aufgenommen zu einer der Elektroden geführt, das Uebrige von der Elektrode direct aufgenommen wird. Die Elektricitätsmenge der Elektroden wird durch die Conductoren theils dadurch verstärkt, dafs diese die Ausdehnung der mit ihnen verbundenen Elektroden vergröfsern, die Zeit also verlängern, während welcher die Elektroden erregbar bleiben, theils dadurch, dafs durch sie die Kuchen stärker elektrisirt werden, die nun länger auf die Elektroden zu wirken vermögen. Die Figur macht nebenbei deutlich, weshalb die Conductoren die Erregung der Maschine verhindern. Es sey der positive Kuchen elektrisch; die rotirende Scheibe giebt ihre ganze negative El. an den Conductor *a* ab, weil die ruhende Scheibe noch nicht elektrisch geworden ist, die rotirende Scheibe tritt unelektrisch an den Kuchen der Elektrode *e* — und kann ihn nicht elektrisiren. Ist der Conductor *a* kurz und nicht mit der Elektrode *e* — verbunden, so nimmt er nur wenig Elektricität von der Scheibe auf und läfst so viel davon zurück, um die Maschine in Gang zu setzen.

Die in den überzähligen Conductoren erregte Elektricität wird fortgeschafft, wenn man ihre Verbindung mit den Elektroden (nach **Holtz**: Seitenverbindung) aufhebt und

Digitized by Google

beide Conductoren durch einen Metall-Draht oder Stab mit einander verbindet (directe Verbindung) [1]); dann gleichen sich die beiden entgegengesetzten Elektricitäten der Conductoren aus, die von ihnen auf die Scheibe ausgeströmte Elektricität gelangt nutzbar in die Elektroden, und diese können zu höherer Dichtigkeit geladen werden, weil die Erregung der Conductorenkämme unabhängig von der Elektricitätsmenge ist, welche die Elektroden besitzen. Es entsteht aber der Nachtheil, dafs anfangs in gleicher Zeit eine viel geringere Elektricitätsmenge von der Maschine geliefert wird, als früher, sie deshalb zur Ladung einer Batterie weniger geeignet ist. Wenn die Conductoren fehlen oder mit den Elektroden verbunden sind, so tritt die von jedem Elektrodenkamme der Scheibe mitgetheilte El. (abgesehn von der Zerstreuung in die Luft) vollständig in die diametrale Elektrode ein, bei unter einander verbundenen Conductoren nur zum Theil. Um ein Beispiel zu geben: Wenn die Conductoren *a* und *b* in Fig. 2 mit einander verbunden sind, so geht von der El., welche die Elektrode $e+$ der Scheibe mittheilt, ein grofser Theil auf den Conductor *a* über, weil die ruhende Scheibe, *a* gegenüber, nothwendig weniger dichte positive Elektricität besitzt, als der positive Papierkuchen. Die von *a* aufgenommene negative Elektricität gleicht sich im Verbindungstabe mit der vom Conductor *b* aufgenommenen positiven El. aus und geht für den Effect verloren. Erst wenn die Elektroden aufgehört haben, erregt zu werden, verstärken die Conductoren die El. der Elektroden, erlauben also längere Funken und erschweren den Polwechsel der Maschine. Weniger Elektricität wird durch die Conductoren vernichtet, die Maschine wird ergiebiger, wenn man die den Conductoren gegenüberliegenden Stellen der ruhenden Scheibe ebenso stark elektrisch macht, wie die Kuchen es sind, was geschieht, wenn man

1) Dafs behufs langer Funken die directe Verbindung vortheilhafter ist, als die Seitenverbindung, hat Poggendorff gezeigt; und dabei die überzähligen Conductoren nicht normal, sondern schräg gegen die Verbindungslinie der Elektroden gestellt. Pogg. Annal. Bd. 136, S. 171.

Digitized by Google

auf der ruhenden Scheibe, jedem Conductor gegenüber, ein Papierstück anbringt und durch einen Papierstreifen mit dem in der Drehungsrichtung vorangehenden Kuchen der Maschine verbindet, in andern Worten: indem man die neue Maschine herstellt, die oben betrachtet wurde. Dieſs ist, nach meiner Erfahrung, stets gerathen, wenn man lange Funken erhalten will. Die überzähligen Conductoren allein sind von unsicherem Gebrauche, da ihre Wirksamkeit verlangt, daſs die ruhende Scheibe stark elektrisch sey, was erst nach längerer Thätigkeit der Maschine, nicht bei jeder rotirenden Scheibe und bei derselben Scheibe nicht zu jeder Zeit in gleichem Maaſse der Fall ist. Die beschriebene neue Elektrophormaschine mit zwei Kuchenpaaren ist dagegen stets leicht und sicher aus der alten Maschine mit zwei Kuchen herzustellen [1]) und sogleich erregbar.

V. *Ueber die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe eines Dichtigkeitsmaximums; von L. Pfaundler und H. Platter.*

(Mitgetheilt von HH. Verf. in einer für sich gedruckten Schrift.)

Regnault hat für die Wärmecapacität des Wassers folgende empirische Gleichung aufgestellt:

$$C = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000027\,t^2$$

Hieraus berechnet man:

für $t = 0^\circ$ C. $C = 1{,}00000$
» $t = 10^\circ$ C. $C = 1{,}00067$
» $t = 20^\circ$ C. $C = 1{,}00188$

Diese Abweichungen von der Einheit wären klein genug, um sie bei den meisten calorimetrischen Messungen vernachlässigen zu können; es ist aber weder durch die

1) Es genügt, die schrägen Papier-Kuchen und -Streifen an der ruhenden Scheibe mit Wachs zu befestigen.

Digitized by Google

Versuche Regnault's, noch durch die frühern von Naumann u. A. bewiesen worden, dafs die Capacität innerhalb des Temperaturintervalls von 0° bis 10° C. wirklich keine gröfsern Abweichungen habe. Aus theoretischen Gründen ist vielmehr wahrscheinlich, dafs die bei 4° C. eintretende Verdichtung des Wassers einen merklichen Einflufs auf die specifische Wärme desselben haben müsse. Führt man dem Wasser von 4° C. Wärme zu, so dient ein Theil derselben dazu, seine Temperatur zu erhöhen. Jene Wärmemenge, welche hiebei zur Erhöhung um je 1° verbraucht wird, ist die eigentliche specifische Wärme bei constantem Volum. Aufserdem nun wird ein Theil Wärme zur Arbeit der Ausdehnung verbraucht. Daher ist die wirkliche (beobachtete) spec. Wärme von 4° an aufwärts gröfser als die eigentliche spec. Wärme. Wenn bei der Ausdehnung Wärme verbraucht wird, so wird umgekehrt bei der Verdichtung von 0° bis 4° C. Wärme gewonnen und daher zur Erwärmung per 1° C. eine geringere Menge Wärme von aufsen her benöthigt; die beobachtete Capacität mufs daher geringer seyn als die eigentliche [1]).

Wie man sieht, kann daher mit dem Dichtigkeitsmaximum kein Maximum oder Minimum der Capacität zusammenfallen, vielmehr mufs, wenn der Einflufs überhaupt stark genug auftritt, ein Minimum in den Raum zwischen 0 und 4° und wahrscheinlich ein Maximum oberhalb 4° fallen.

Bereits im Winter 1865 bis 66 hat Einer von uns bei Gelegenheit von Capacitätsbestimmungen fester Körper [2]) die Beobachtung gemacht, dafs die bei Temperaturen von 4° bis 9° C. angestellten Beobachtungen immer kleinere Werthe ergaben, was auf eine gröfsere Capacität des Wassers bei diesen Temperaturen schliefsen liefs.

1) Die vorhandenen Compressionsversuche lieferten jetzt schon Materiale zu quantitativen Berechnungen.

2) Es geschah diefs bei Gelegenheit meiner Versuche über die Wärmecapacität des Kalkspaths, die ich in der Abhandlung »Ueber die Wärmecapacität der Bodenarten etc.« Poggendorff's Ann. B. 139 veröffentlichte. (Pfaundler).

Digitized by Google

Wir haben nun im verflossenen Winter den Gegenstand einer vorläufigen experimentellen Untersuchung unterzogen und legen hiemit die erhaltenen Resultate vor, die, wie man sehen wird, im Wesentlichen die oben angestellten theoretischen Betrachtungen bestätigen.

Die Beobachtungsmethode war eine sehr einfache. Zwei grofse Calorimetergefäfse von dünnem Messingblech, deren eins mit einer langgestielten Handhabe versehen war, wurden mit Wasser ungefähr zur Hälfte gefüllt, die Temperaturen in beiden mit einem empfindlichen Thermometer unter Umrühren mit einem messingenen Rührer gemessen und dann schnell der Inhalt des einen Gefäfses in das andere entleert. Nach vollständiger Vermischung, welche durch Rühren innerhalb einiger Secunden bewerkstelligt wurde, las man am Thermometer, das sehr bald wieder stationär wurde, die Temperatur ab und ermittelte dann noch das Gewicht des zugegossenen Wassers. Durch besondere Versuche hatten wir uns überzeugt, dafs der Einflufs der Umgebungstemperatur verschwindend klein war.

Wir hatten ursprünglich auch versucht, die Temperatur des zugeführten Wassers constant $= 0°$ zu nehmen, indem wir dasselbe aus einem mit Eis umgebenen Gefäfse ausfliefsen liefsen. Die oben beschriebene Methode zeigte sich aber als sicherer, wenn auch weniger bequem für die Rechnung.

Die Beobachtungsresultate finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt. t_1 und t_2 bedeuten die Anfangstemperaturen der beiden Wassermengen, p_1 und p_2 ihre Gewichte, r die Temperatur der Mischung; der Wasserwerth des Mischgefäfses sammt Thermometer betrug: 5,792 Gramm [1]).

1) Bei der Berechnung dieses Wasserwerthes konnte natürlich auf die Veränderlichkeit der Capacität des Wassers noch keine Rücksicht genommen werden, was aber, wie leicht einzusehen, bei dem ohnehin sehr kleinen Einflusse dieser Gröfse keinen irgendwie merklichen Fehler hervorrufen kann.

Digitized by Google

Tabelle I.

No.	p_2 Gewicht des Wassers im Calorimeter in Gramm	p_1 Gewicht des zugegossenen Wassers in Gramm	t_2 Temperatur zu p_2	t_1 Temperatur zu p_1	Temperatur der Mischung			Differenz $\tau - \tau_2$
					τ beobachtet	τ_1 berechnet für $C=1$	τ_2 berechnet für $C=f(t)$	
1	440,94	451,96	3,44	10,47	7,20	7,22	7,19	+ 0,01
2	444,34	405,57	4,53	10,26	7,21	7,25	7,20	+ 0,01
3	423,68	438,04	9,85	0,60	5,38	5,18	5,43	— 0,05
4	458,87	451,67	5,02	9,78	7,34	7,36	7,33	+ 0,01
5	393,33	389,38	3,87	9,58	6,72	6,69	6,70	+ 0,02
6	435,85	421,58	3,91	9,43	6,61	6,61	6,61	0,00
7	489,80	432,81	9,25	0,34	5,32	5,10	5,37	— 0,05
8	470,90	402,42	9,22	0,67	5,50	5,30	5,54	— 0,04
9	464,66	436,24	9,19	0,59	5,29	5,05	5,31	— 0,02
10	441,55	394,00	9,13	1,83	5,84	5,71	5,86	— 0,02
11	455,28	395,61	3,01	9,07	5,88	5,81	5,88	0,00
12	446,11	452,95	3,36	9,03	6,23	6,19	6,24	— 0,01
13	437,63	428,23	2,78	8,96	5,89	5,81	5,90	— 0,01
14	432,81	402,89	3,91	8,83	6,30	6,26	6,29	+ 0,01
15	440,40	399,31	8,80	0,92	5,29	5,08	5,32	— 0,03
16	453,32	437,86	8,72	1,01	5,14	4,96	5,19	— 0,05
17	445,10	458,71	3,87	8,69	6,32	6,30	6,32	0,00
18	427,51	434,56	3,08	8,65	5,93	5,87	5,94	— 0,01
19	411,43	420,95	3,63	8,64	6,20	6,14	6,19	+ 0,01
20	413,02	439,74	8,51	0,66	4,72	4,49	4,76	— 0,04

Digitized by Google

No.	p_2 Gewicht des Wassers im Calorimeter in Gramm	p_1 Gewicht des zugegossenen Wassers in Gramm	t_2 Temperatur zu p_2	t_1 Temperatur zu p_1	Temperatur der Mischung			Differenz $\tau - \tau_2$
					τ beobachtet	τ_1 berechnet für $C=1$	τ_2 berechnet für $C=f(t)$	
21	402,28	410,11	3,62	8,37	6,03	6,01	6,05	— 0,02
22	425,77	435,98	3,52	8,27	5,97	5,90	5,97	0,00
23	445,79	392,34	8,23	0,63	4,92	4,69	4,96	— 0,04
24	437,39	406,80	3,36	8,22	5,77	5,68	5,75	+ 0,02
25	410,64	425,42	3,12	8,12	5,72	5,65	5,73	— 0,01
26	368,69	368,01	8,10	2,88	5,58	5,50	5,60	— 0,02
27	431,50	427,84	8,10	0,62	4,64	4,40	4,67	— 0,03
28	480,00	438,68	3,34	8,02	5,62	5,56	5,64	— 0,02
29	438,45	462,59	2,81	8,01	5,55	5,46	5,56	— 0,01
30	423,23	397,89	7,95	0,68	4,73	4,45	4,71	+ 0,02
31	425,65	422,55	3,20	7,88	5,61	5,51	5,60	+ 0,01
32	473,48	382,50	4,92	7,79	6,14	6,19	6,14	0,00
33	448,08	423,66	7,79	2,72	5,47	5,34	5,45	+ 0,02
34	412,97	459,08	7,68	1,03	4,41	4,20	4,44	— 0,03
35	436,62	452,76	3,76	7,61	5,77	5,71	5,76	+ 0,01
36	431,83	420,12	7,57	1,83	4,90	4,76	4,90	0,00
37	456,54	407,03	7,44	0,55	4,44	4,21	4,47	— 0,03
38	401,64	455,08	7,20	0,91	4,07	3,88	4,10	— 0,03
39	443,50	415,18	6,99	0,63	4,12	3,93	4,16	— 0,04
40	440,87	402,99	6,91	0,92	4,30	4,07	4,28	+ 0,02
41	448,85	411,87	6,81	0,74	4,12	3,92	4,14	— 0,02
42	403,11	426,74	6,74	0,46	3,71	3 54	37,7	— 0,06
43	425,81	448,39	6,73	1,45	4,18	4,04	4,20	— 0,03

Digitized by Google

No.	p_2 Gewicht des Wassers im Calorimeter in Gramm	p_1 Gewicht des zugegossenen Wassers in Gramm	t_2 Temperatur zu p_2	t_1 Temperatur zu p_1	Temperatur der Mischung			Differenz $\tau - \tau_2$
					τ beobachtet	τ_1 berechnet für $C = 1$	τ_2 berechnet für $C = f(t)$	
44	434,76	439,91	6,67	0,72	3,93	3,69	3,91	+ 0,02
45	431,23	411,75	6,64	4,58	5,66	5,64	5,66	0,00
46	453,47	457,65	6,64	0,73	3,87	3,69	3,90	— 0,03
47	452,98	436,20	6,61	1,42	4,23	4,08	4,24	— 0,01
48	458,20	397,11	6,51	1,04	4,18	3,98	4,17	+ 0,01
49	409,00	388,55	6,43	2,41	4,60	4,48	4,58	+ 0,02
50	428,33	423,07	6,42	0,34	3,60	3,42	3,64	— 0,04
51	424,69	456,31	6,41	0,54	3,57	3,39	3,60	— 0,03
52	506,87	452,00	6,37	0,52	3,81	3,63	3,83	— 0,02
53	454,92	409,53	6,37	0,35	3,71	3,54	3,75	— 0,04
54	442,32	419,58	6,16	0,62	3,62	3,48	3,65	— 0,03
55	442,37	425,43	6,14	0,40	3,51	3,34	3,54	— 0,03
56	420,66	447,81	6,13	0,18	3,28	3,08	3,29	— 0,01
57	436,46	428,15	6,07	2,81	4,53	4,46	4,53	0,00
58	410,84	393,10	6,04	0,59	3,62	3,39	3,58	+ 0,04
59	427,41	437,45	6,03	0,60	3,45	3,30	3,48	— 0,03
60	445,62	418,70	6,03	0,13	3,41	3,19	3,40	+ 0,01
61	414,91	456,20	5,86	0,65	3,34	3,15	3,33	+ 0,01
62	463,77	335,25	5,81	1,11	3,97	3,85	3,99	— 0,02
63	448,37	445,41	5,74	0,25	3,22	3,02	3,20	+ 0,02
64	420,17	403,18	5,71	0,68	3,43	3,26	3,43	0,00
65	410,42	399,57	5,69	0,64	3,37	3,22	3,38	— 0,01
66	418,59	384,07	5,64	0,66	3,41	3,27	3,44	— 0,03

Digitized by Google

No.	p_2 Gewicht des Wassers im Calorimeter in Gramm	p_1 Gewicht des zugegossenen Wassers in Gramm	t_2 Temperatur zu p_2	t_1 Temperatur zu p_1	Temperatur der Mischung			Differenz $\tau - \tau_2$
					τ beobachtet	τ_1 berechnet für $C=1$	τ_2 berechnet für $C=f(t)$	
67	413,74	461,41	5,51	0,63	3,11	2,95	3,10	+ 0,01
68	461,41	406,15	5,42	0,53	3,26	3,14	3,29	− 0,03
69	430,21	440,45	5,40	0,97	3,32	3,17	3,31	+ 0,01
70	434,70	368,09	5,33	0,93	3,48	3,33	3,46	+ 0,02
71	404,87	429,83	5,33	0,63	3,05	2,92	3,07	− 0,02
72	465,01	428,01	5,28	0,37	3,08	2,94	3,09	− 0,01
73	464,01	374,29	5,25	0,62	3,30	3,19	3,33	− 0,03
74	430,46	423,04	5,25	0,33	3,00	2,83	2,98	+ 0,02
75	417,28	390,68	5,25	0,29	3,05	2,87	3,02	+ 0,03
76	457,76	404,92	5,23	0,56	3,16	3,05	3,19	− 0,03
77	415,42	411,37	5,07	0,64	3,01	2,88	3,01	0,00
78	448,01	389,61	5,02	0,39	2,99	2,88	3,01	− 0,02
79	426,05	428,65	4,93	0,25	2,70	2,60	2,72	− 0,02
80	446,95	419,49	4,93	0,08	2,72	2,59	2,73	− 0,01
81	480,19	420,23	4,93	0,07	2,79	2,67	2,81	− 0,02
82	437,21	335,00	4,81	0,41	3,08	2,92	3,04	+ 0,04
83	406,17	422,46	4,78	1,09	3,02	2,91	3,01	+ 0,01
84	416,58	428,73	4,71	0,59	2,73	2,63	2,74	− 0,01
85	430,37	442,79	4,60	0,62	2,72	2,59	2,70	+ 0,02
86	415,37	425,07	4,53	0,73	2,74	2,62	2,71	+ 0,03
87	440,98	382,24	4,51	0,37	2,71	2,60	2,70	+ 0,01
88	465,49	449,23	4,48	0,27	2,53	2,42	2,52	+ 0,01
89	443,85	424,44	4,34	0,29	2,49	2,37	2,47	+ 0,02

Digitized by Google

No.	p_2 Gewicht des Wassers im Calorimeter in Gramm	p_1 Gewicht des zugegossenen Wassers in Gramm	t_2 Temperatur zu p_2	t_1 Temperatur zu p_1	Temperatur der Mischung			Differenz $\tau - \tau_2$
					τ beobachtet	τ_1 berechnet für $C=1$	τ_2 berechnet für $C=f(t)$	
90	463,37	405,52	4,19	0,07	2,37	2,28	2,37	0,00
91	465,16	367,79	4,10	0,89	2,75	2,69	2,76	− 0,01
92	421,45	455,93	4,04	0,64	2,38	2,28	2,35	+ 0,03
93	449,21	435,19	4,04	0,52	2,40	2,32	2,39	+ 0,01
94	404,29	390,82	3,93	0,91	2,54	2,45	2,52	+ 0,02
95	411,70	424,07	3,90	1,10	2,54	2,49	2,54	0,00
96	456,05	404,01	3,83	0,60	2,40	2,32	2,38	+ 0,02
97	458,72	450,93	3,75	0,83	2,36	2,31	2,36	0,00
98	527,11	442,55	3,73	0,25	2,23	2,15	2,21	+ 0,02
99	432,23	380,46	3,71	1,28	2,63	2,58	2,62	+ 0,01
100	447,04	435,96	3,67	0,34	2,10	2,03	2,09	+ 0,01
101	456,19	434,72	3,57	0,65	2,19	2,15	2,20	− 0,01
102	461,58	259,27	3,43	0,91	2,57	2,53	2,57	0,00
103	423,30	421,29	3,38	0,65	2,08	2,03	2,07	+ 0,01
104	503,09	420,37	3,35	0.52	2,10	2,07	2,11	− 0,01
105	475,89	441,51	3,30	0,15	1,86	1,79	1,83	+ 0,03
106	441,66	431,84	3,25	0,15	1,75	1,73	1,76	− 0,01
107	430,96	363,10	3,21	0,72	2,10	2,08	2,11	− 0,01
108	433,53	420,55	3,15	0,35	1,81	1,78	1,81	0,01
109	421,04	422,92	3,14	0,51	1,87	1,83	1,86	+ 0,01
110	432,80	399,57	3,01	0,77	1,98	1,94	1,97	+ 0,01
111	487,94	406,72	0,44	2,87	1,55	1,54	1,56	− 0,01
112	451,74	359,14	2,83	0,53	1,85	1,82	1,84	+ 0,01

Digitized by Google

Die mit τ_1 überschriebene Spalte giebt die Temperatur an, welche die Mischung gezeigt haben müfste, wenn die Wärmecapacität des Wassers constant gleich 1 wäre. Ein Vergleich von τ mit τ_1 zeigt die Unrichtigkeit dieser Annahme.

Es handelt sich nun darum, aus den Versuchsresultaten die Wärmecapacität des Wassers und die in demselben vorhandene Wärmemenge bei jeder Temperaturmenge innerhalb der Gränzen der Versuche zu berechnen. Dazu wurde folgender Weg eingeschlagen.

Ist die Wärmecapacität C des Wassers veränderlich, so wird die in der Masseneinheit Wasser von der Temperatur t vorhandene Wärmemenge Q_t ausgedrückt durch

$$Q_t = \int_0^t C\,dt \quad \ldots\ldots \quad 1).$$

Durch Differentiation erhalten wir daraus

$$\frac{dQ_t}{dt} = C \quad \ldots\ldots \quad 2).$$

Diese beiden Gleichungen geben uns den Zusammenhang zwischen Q und C und würden, wenn eins von beiden bekannt wäre, sofort das andere ergeben.

Da nun aber weder Q noch C sich auf directem Wege aus den Versuchen berechnen lassen, so mufste irgend eine Function als Ausdruck dafür angenommen werden.

Eine veränderliche Wärmecapacität des Wassers läfst sich jedenfalls als Function der Temperatur darstellen. Die Annahme

$$\frac{dQ_t}{dt} = C = 1 + 2\alpha t + 3\beta t^2 + 4\gamma t^3 + 5\delta t^4 \quad . \quad 3)$$

wird daher zur annäherungsweisen Darstellung des C tauglich seyn.

Befinden sich in einem Calorimeter p_2 Gramm Wasser von der Temperatur t_2, werden dieselben mit p_1 Gramm Wasser von der Temperatur t_1 vermischt, erhält dabei die Mischung die Temperatur τ und ist der Wasserwerth des Mischgefäfses sammt Rührer und Thermometer $= w$, so be-

Digitized by Google

steht zwischen den vor und nach der Mischung vorhandenen Wärmemengen die Gleichung:

$$p_1 \int_0^{t_1} C\,dt + p_2 \int_0^{t_2} C\,dt + w t_2 = (p_1 + p_2) \int_0^{\tau} C\,dt + w\tau \quad 4)$$

Substituiren wir in Gleich. (4) für C aus Gleich. (3) und führen die Intregation aus, so ergiebt sich:

$$\begin{aligned} &\alpha\,[p_2\,(t_2^2 - \tau^2) - p_1\,(\tau^2 - t_1^2)] + \beta\,[p_2\,(t_2^3 - \tau^3) - p_1\,(\tau^3 - t_1^3)] \\ &\quad + \gamma\,[p_2\,(t_2^4 - \tau^4) - p_1\,(\tau^4 - t_1^4)] \\ &\quad + \delta\,[p_2\,(t_2^5 - \tau^5) - p_1\,(\tau^5 - t_1^5)] \\ &\quad + p_2\,(t_2 - \tau) + w\,(t_2 - \tau) - p_1\,(\tau - t_1) = 0 \qquad 5) \end{aligned}$$

Diese Gleichung benutzten wir, um aus der gröfseren Hälfte der angeführten Versuche nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten α, β, γ, δ zu bestimmen. Diese höchst anstrengende und langwierige Rechnung ergab folgende Werthe:

$$\alpha = -0{,}047761997 \quad \beta = +0{,}017854577$$
$$\gamma = -0{,}001758739 \quad \delta = +0{,}000054134$$

Es wird somit:

$$\begin{aligned} C = 1 &- 0{,}095523994\,t + 0{,}053563731\,t^2 - 0{,}007034956\,t^3 \\ &+ 0{,}000270670\,t^4 \ldots\ldots 6) \end{aligned}$$

Zur Berechnung der erforderlichen Wärmemengen, um ein Gramm Wasser von 0^0 auf $\frac{1}{2}^0$, 1^0, $1\frac{1}{2}^0$, 2^0 .... 10^0 zu erwärmen, ergiebt sich durch Ausführung der Integration in Gleich. (1):

$$\begin{aligned} Q = t &- 0{,}047761997\,t^2 + 0{,}017854577\,t^3 - 0{,}001758739\,t^4 \\ &+ 0{,}000054134\,t^5 \ldots\ldots 7) \end{aligned}$$

Da zur Berechnung der Constanten α, β, γ, δ nur Versuche innerhalb des Temperaturintervalles 0^0 bis 10^0 verwendet wurde, so gelten natürlich auch die beiden Gleichungen 6) und 7) nur von $t = 0$ bis $t = 10$.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe des C von $\frac{1}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ Grad und des Q von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Grad.

Digitized by Google

Tabelle II.

Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge in 1 Gramm Wasser	Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge in 1 Gramm Wasser	Temperatur	Wärmecapacität	Wärmemenge 1 in Gramm Wasser
0,00	1,0000000	0,0000000	3,50	1,0608154	3,4449419	7,00	1,1928436	7,4708372
0,25	0,9793579	—	3,75	1,0775670	—	7,25	1,1898383	—
0,50	0,9647665	0,4901831	4,00	1,0939781	3,9836931	7,50	1,1850746	8,0656524
0,75	0,9556044	—	4,25	1,1097823	—	7,75	1,1786416	—
1,00	0,9512754	0,9683880	4,50	1,1247388	4,5385174	8,00	1,1706537	8,6647692
1,25	0,9512117	—	4,75	1,1386323	—	8,25	1,1612506	—
1,50	0,9548597	1,4443022	5,00	1,1512726	5,1077287	8,50	1,1505976	9,2353647
1,75	0,9617076	—	5,25	1,1624949	—	8,75	1,1388851	—
2,00	0,9712580	1,9253810	5,50	1,1721601	5,6888467	9,00	1,1263292	9,8056156
2,25	0,9830418	—	5,75	1,1801540	—	9,25	1,1131711	—
2,50	0,9966152	2,4170511	6,00	1,1863882	6,2787546	9,50	1,0996774	10,3612944
2,75	1,0115596	—	6,25	1,1907994	—	9,75	1,0861403	—
3,00	1,0274821	2,9228712	6,50	1,1933497	6,8740215	10,00	1,0728772	10,9042000
3,25	1,0440148	—	6,75	1,1940268	—	11,00	1,0298006	11,9538775

Digitized by Google

[Zur deutlicheren Uebersicht enthält das Original eine graphische Darstellung der den Gleichungen für Q und C entsprechenden Curven. Zur Vergleichung wurden auch noch die einer constanten Capacität entsprechenden Wärmemengen construirt. — Um die Aufnahme dieser werthvollen Arbeit nicht noch länger zu verzögern als es bereits geschehen, mufsten wir leider diese graphische Darstellung fortlassen.] [P.]

Eine etwas aufmerksame Vergleichung dieser beiden graphischen Darstellungen des Q läfst sofort erkennen, dafs die Mischungstemperaturen, welche sich aus den mittelst der Gleichung (7) berechneten Wärmemengen ergeben, im allgemeinen zwar höher liegen müssen als die unter Zugrundelegung jener Wärmemengen berechneten, welche einer constanten Wärmecapacität entsprechen, dafs jedoch in gewissen Fällen erstere auch unter letzteren liegen, sowie ihnen gleich seyn können. Die folgenden drei Versuche repräsentiren diese drei möglichen Fälle:

No	t_2.	t_1	Mischungstemperaturen: τ beoabachtet	τ_1 berechnet für $C=1$	τ_2 berechnet für $C=f(t)$	$\tau_2-\tau_1$
3	9,85	0,60	5,38	5,18	5,43	+ 0,25
32	4,92	7,79	6,14	6,19	6,14	— 0,05
6	3,91	9,43	6,61	6,61	6,61	0,00

Zur Prüfung der durchgeführten Rechnungen sowohl, als um zu sehen, in wie weit die in den Versuchen vorhandenen Wärmemengen mit dem durch die Rechnung gefundenen übereinstimmen, berechneten wir nun noch die Temperaturen der Mischungen für die angestellten Versuche. Dazu wären eigentlich Gleichungen des 5. Grades zu lösen gewesen. Dem liefs sich nur dadurch ausweichen, dafs wir für das Calorimeter sammt Rührer und Thermometer die beobachteten Mischungstemperaturen τ als auch aus der Rechnung sich ergebende vorläufig annahmen. Mit Benutzung dieser Annahme, die selbst dort, wo die beobachteten und berechneten Temperaturen der Mischungen am meisten von einander abweichen, doch von zu vernachlässigendem Einflusse ist, gestaltete sich die Berechnung der Temperaturen der Mischungen sehr einfach.

Digitized by Google

Bezeichnen wir mit τ_2 die zu berechnende Temperatur der Mischung und mit Q_{t_1}, Q_{t_2}, Q_{τ_2} die in einem Gramm der mit einander gemischten Wassermengen und der Mischung selbst vorhandenen Wärmemengen, so ergiebt sich aus

$$(p_1 + p_2)\, Q_{\tau_2} = p_1\, Q_{t_1} + p_2\, Q_{t_2} + w\,(t_2 - \tau)$$

$$Q_{\tau_2} = \frac{p_1\, Q_{t_1} + p_2\, Q_{t_2} + w\,(t_2 - \tau)}{p_1 + p_2} \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

die in einem Gramm der Mischung vorhandene Wärmemenge, aus der die Tabelle II sofort die Temperatur der Mischung berechnen läfst.

Die so berechneten Temperaturen der Mischungen sind in der mit τ_2 überschriebenen Spalte der Tabelle I eingetragen. Die Differenzen $\tau - \tau_2$ zwischen den beobachteten und den unter der Annahme der Gültigkeit der Gleichungen (6) und (7) berechneten Mischungstemperaturen sprechen entschieden sehr für die Richtigkeit der für C und Q innerhalb des Temperaturintervalles von 0 bis 10 Grad gefundenen Werthe.

Schlufsfolgerungen.

Die mitgetheilten Resultate scheinen uns in mehrfacher Richtung von grofsem Interesse, und zwar:

1) in theoretischer Beziehung. Das räthselhafte Verhalten des Wassers bei 4° C. hat mehrfach zur Untersuchung herausgefordert; das Nichtstattfinden eines Maximums des Brechungsvermögens für die nämliche Temperatur liefs diese Anomalie nur um so merkwürdiger erscheinen; das von andern Flüssigkeiten abweichende Verhalten in Bezug auf die Schmelzpunktsänderung durch Druck steigerte das Interesse; wir finden nun in der Abweichung der specifischen Wärme eine neue mit jener offenbar sehr nahe zusammenhängende Erscheinung, welche zur Auffindung einer Erklärung der Anomalie seinerzeit erheblich beitragen dürfte.
2) Vor Allem ist aber die Entdeckung der Abweichung der specifischen Wärme von grofser Wichtigkeit für alle

Digitized by Google

calorimetrischen Messungen, bei welchen meistens das Wasser als Vergleichsflüssigkeit zu dienen hat. Manche Abweichungen, z. B. die der Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme, mögen sich daraus erklären, dafs die betreffenden Arbeiten mit Wasser von niederen und verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, dessen Capacität man stets = 1 setzte, während sie doch um ein ganzes Fünftel ihrer Gröfse abweichen kann.

3) Die Definition der Wärmeeinheit und indirect des mechanischen Aequivalentes der Wärme mufs geändert werden. Es bieten sich hiezu mehrere Vorschläge. Einmal kann man die Definition der Wärmeeinheit gründen auf die = 1 gesetzte specifische Wärme bei 0°, oder analog mit der Bildung der Einheit der Dichte auf das Minimum der specifischen Wärme, oder auf das Maximum derselben, oder auf die mittlere Gröfse der specifischen Wärme zwischen 0 und 100. Der erste Vorschlag dürfte am meisten für sich haben, besonders wenn die Fortsetzung der Untersuchung ergeben sollte, dafs dem bei calorimetrischen Arbeiten meist benutzten Temperaturintervall von 10 bis 25° C. eine nahe ebenso grofse spec. Wärme entspricht, wie der Temperatur 0° C. Es dürften also vor Allem die Resultate weiterer Versuche abzuwarten seyn.

Bevor wir diese Abhandlung schliefsen, müssen wir darauf hinweisen, dafs die erhaltenen Resultate noch nicht als definitive angesehen werden dürfen. Ursprünglich nur zu dem Zwecke unternommen, eine allfällige Abweichung zweifellos zu constatiren, entbehrt unsere Untersuchung noch jenes äufsersten Grades von Genauigkeit, der bei einer so wichtigen Beziehung wünschenswerth ist. Wir beabsichtigen daher im kommenden Winter diese Messungen mit aller möglichen Sorgfalt fortzusetzen.

Digitized by Google

VI. *Akustische Studien über die Flammen; von E. Villari.*

(Aus d. *Nuovo Cimento Ser. II. Vol. I.* 1869 *Mai*; vom Hrn. Verf. übersandt.)

Das Phänomen der chemischen Harmonica ist vielleicht zuerst von Higgins beobachtet worden; aber besonders in den letzten Jahren hat es die ausgezeichnetsten Experimentatoren beschäftigt, so dafs man wohl behaupten darf, von dem Gegenstand eine hinreichend vollständige Vorstellung zu haben, Dank den Untersuchungen von Chladni, de la Rive, Faraday, Wheatstone, Rijke, Sondhaus, Kundt, Töpler, Leconte, Tyndall und Andern [1]). Auch ich habe neuerlich über die Vibrationen der Flammen experimentirt, und will in dieser Abhandlung die Resultate meiner Untersuchungen kurz auseinander setzen.

Meine Untersuchungen hatten den Zweck, die Schallschwingungen der Luft oder eines anderen Gases sichtbar zu machen. Da ich zu dem Ende mit einem sichtbaren Gase operiren mufste, machte ich meine Versuche an einer grofsen Flamme von Leuchtgas. Ich näherte derselben und zwar im Sinne ihrer gröfsten Breite eine horizontale Stimmgabel (*corista*), die in horizontaler Ebene lebhaft schwang, und beobachtete eine grofse Verstärkung ihres Tons, wenn sie kaum mit dem brennenden Gase in Berührung kam (und besser in einer grofsen Ausdehnung).

Diese Verstärkung bewies, dafs die Flamme Theil nahm an den Schwingungen der Stimmgabel, da es leicht war festzustellen, dafs sie in keiner Weise abhing von den Schwingungen irgend eines festen Theils des Apparats; defsungeachtet zeigte die Flamme, mit bloſsem Auge betrachtet, keine sehr merkliche Veränderung, allein betrachtet durch die Schlitze einer schnell rotirenden Scheibe erwies sie sich getheilt in abwechselnd helle und dunkle Querwellen.

1) Darunter Graf Schaffgotsch nicht zu vergessen. (P.)

Digitized by Google

Ich beschränke mich hier darauf, die Methode des Beobachtens kurz anzugeben, ohne in eine Discussion über dieselbe einzutreten, da diese neuerlich von Töpler ausführlich gegeben ward [1]).

Eine grofse Gasflamme wurde daher in 20 bis 50 Centm. Entfernung von einer, 36 Centm. im Durchmesser haltenden Pappscheibe angebracht. Diese Scheibe, welche durch ein genau gearbeitetes Räderwerk in gleichförmige Rotation versetzt worden, war mit 16 Schlitzen versehen, jeder 2 bis 3^{mm} breit, wie es die Theorie verlangt, und 7,5^{mm} lang.

Die Einrichtung des Apparats war eine solche, dafs die Flamme durch die herabgehenden und horizontalen Schlitze der rotirenden Scheibe beobachtet werden konnte. Sie war getrennt von der Scheibe durch eine Papptafel, die in der Höhe des Mittelpunktes der Scheibe einen grofsen horizontalen Ausschnitt hatte und vor der Flamme aufgestellt war, so dafs man diese blofs durch die herabgehenden Schlitze der rotirenden Scheibe erblickte. Diese Papptafel (welche häufig durch eine grofse Glasplatte ersetzt war) hatte auch den Zweck, die durch die Rotation der Scheibe veranlafsten Bewegungen der Luft abzuhalten. Vermöge der bekannten Andauer der Bilder sah dann das durch die Schlitze der Scheibe betrachtende Auge eine continuirliche Flamme, obwohl die Scheibe sie in kleinen Intervallen beständig verdunkelte.

Wenn man nach diesen Vorkehrungen eine stark schwingende Stimmgabel der Flamme nähert, so erscheint diese, durch die rotirende Scheibe betrachtet, in Wellen zerfällt, wie es Fig. 2 Taf. IV. zeigt, und dasselbe geschieht, wenn man die Oeffnung des Resonanzkastens einer lebhaft schwingenden Stimmgabel von hinten nähert, in welchem letzteren Fall die Undulationen auch leicht mit blofsem Auge zu beobachten sind. Die Zerfällung der Flamme in Wellen erhält man übrigens bei den verschiedensten Stellungen der Stimmgabel, sobald sie nur hinreichend nahe ist. Fügen wir hinzu, dafs dieses Phänomen sich allemal einstellt, wenn

1) Töpler, Pogg. Ann. (1866) Bd. 128, S. 108.

Digitized by Google

starke Schallwellen in der Luft vorhanden sind; so beobachtet man es sehr gut an einer Flamme, welche nahe bei der vibrirenden Glocke Savart's aufgestellt ist, und auch in einigen Metern von ihr, wenn man das Verstärkungsrohr, welches diese Glocke insgemein begleitet, gegen dieselbe richtet. Dasselbe geschieht durch die Töne, welche mittelst der Stimme, usw. durch Holzstäbe, Kautschuckröhren usw. hindurchgeleitet werden, obwohl man das Phänomen regelmäfsiger und leichter mit der Stimmgabel erhält, die daher speciell zu diesen Versuchen angewandt wurde.

Eine aufmerksame Untersuchung des Phänomens zeigt, dafs diese abwechselnd hellen und dunklen Wellen nicht allein den ganzen leuchtenden Saum der Flamme einnehmen (Fig. 1 und 2, Taf. IV), sondern auch einen guten Theil des dunklen *o* (Fig. 1), sich bis *a* (Fig. 2) zusammenziehend.

Die somit sich erzeugenden Wellen werden bei Betrachtung durch die rotirende Scheibe nur fest bei, einer gegebenen Schnelligkeit der Scheibe, bei einer gegebenen Geschwindigkeit der Schwingungen der Stimmgabel, bei deren Unbeweglichkeit und bei einem gleichförmigen Ausströmen des Gases; und da ich bei den Versuchen nicht alle diese Bedingungen zu erfüllen vermochte, so war es sehr schwierig feste Wellen zu erlangen. Defsungachtet als ich die rotirende Scheibe durch ein Fernrohr betrachtete, gelang es nach vielen Proben, den Abstand zwischen zwei, von verschiedenen schwingenden Stimmgabeln erzeugten hellen Wellen zu messen. Um diesen Zweck zu erreichen, brachte ich nahe an die Flamme die Spitzen eines federnden, mit einer Schraube versehenen Zirkels, um so diese Spitzen langsam nähern und entfernen zu können, bis sie, durch das Fernrohr gesehen, den Scheiteln zweier nächsten hellen Wellen entsprachen. Der Abstand zwischen diesen Spitzen, gemessen in Millimetern, gab dann die Länge einer Welle. Verschiedene so ausgeführte Messungen führten dann zu folgenden Resultaten, welche sicher ziemlich genäherte Werthe sind.

Digitized by Google

Tonhöhe	Wellenlänge
DO_3	1mm,5
DO_2	3 ,0
DO_1	6 ,0.

Aus diesen Messungen ersieht man, dafs die Lichtwellen, welche die Schwingungen dreier Stimmgabeln erzeugten, in ihrer Ausdehnung wuchsen proportional der Länge der von ihnen in der Luft hervorgebrachten Wellen. Fügen wir noch hinzu, dafs die Messungen bei den beiden letzten Stimmgabeln leicht und sehr genau gelingen, was bei der ersten nicht der Fall ist, weil die Wellen klein sind und etwas beweglicher und schwankender als bei den beiden letzten [1]).

Ueberdiefs beobachtet man an dem Phänomen eine interessante Sonderbarkeit, wenn man die Stimmgabel hinter der Flamme anbringt, winkelrecht gegen die Ebene derselben, geneigt gegen den Horizont unter einem sehr kleinen Winkel von hinten nach vorne und in einer Vertikalebene oscillirend, so zwar, dafs der obere Rand ihres oberen Schenkels sich in der Höhe der Ausströmung des Gases und derselben etwas nahe befindet. Wenn die Stimmgabel in dieser Stellung lebhaft vibrirt und man beobachtet die Flamme durch die Scheibe, so zeigt sie, aufser dem gewöhnlichen Wellenphänomen, noch zwei dunkle Zonen oder Hörnchen *cc*, welche von dem Ursprung der Flamme ausgehen und sich bis zur Gränze *bb* erstrecken, wo der dunkle Theil in die ruhige Flamme übergeht.

Diese dunklen Zonen zeigen, dafs an an dem Orte, wo sie sind, keine Veränderungen in der Constitution der Flamme eintreten, dafs dort die Oscillationen der Stimmgabel nicht influenciren.

Bei aufmerksamer Betrachtung sieht man indefs, dafs diese dunklen Zonen *bb* von den oberen scharfen Kanten

1) Zu bemerken ist, dafs die erwähnten Messungen erhalten werden, wenn man die Flamme immer durch eine und dieselbe Scheibe betrachtet und diese beständig mit einerlei Geschwindigkeit rotirt. Verändert man einfach die Rotationsgeschwindigkeit, so verändern die Wellen ihre Länge.

Digitized by Google

des oberen Schenkels der vibrirenden Stimmgabel ausgehen, wodurch sie den Linien der Schallinterferenz entsprechen würden, welche bekanntlich von diesem Instrument erzeugt werden. Diese dunklen Zonen oder Hörnchen verrücken sich, sowie man die Stimmgabel um ihre Axe dreht, woraus zu schliefsen ist, dafs sie wahrscheinlich den akustischen Interferenzen entsprechen und nicht den zufälligen Störungen in der Bewegung des Gases, um so mehr, als sie sich blofs zeigen, wenn die Stimmgabel schwingt.

Aus allem Vorstehenden begreift man, dafs die Flamme in der Nähe einer vibrirenden Stimmgabel Theil nimmt an dem Phänomen der Verstärkung des Tons, welches man beobachtet, wenn die Stimmgabel der Flamme genähert wird.

Das behandelte Phänomen scheint mir von Wichtigkeit zu seyn, und ich habe mir daher vorgenommen, in Kurzem eine speciellere und ausführlichere Analyse davon zu geben. Ich kann daher nicht umhin hinzuzufügen, dafs die Wellen, in welche sich die Flamme zerlegt erweist, nicht aus einer von der rotirenden Scheibe erzeugten Täuschung entspringen, sondern in Wirklichkeit und in der von mir beschriebenen Form existiren.

Um mich von ihrem wirklichen Daseyn zu überzeugen, habe ich die undulirte Flamme in einem langsam rotirenden Spiegel betrachtet und in derselben die Existenz der Wellen mit Leichtigkeit wahrgenommen. Das Phänomen gewährt den in Fig. 4 Taf. IV. abgebildeten Anblick, wenn man es in vier Spiegeln betrachtet, die aus den vier Seiten eines um eine horizontale Axe rotirenden Würfels gebildet sind, solchergestalt, dafs die successiv an den vier Spiegeln reflectirten Bilder herabgehende sind. Man erhält auf diese Weise ein langes und breites leuchtendes Band, welches vertical steht, und in transversale und gekrümmte Wellen von schönem Ansehen getheilt ist. Klar ist, dafs dieselben mehr oder weniger nahe zusammenliegen, jenachdem sie von einer mehr oder weniger hohen Stimmgabel erzeugt, und

Digitized by Google

in einem mehr oder weniger langsam rotirenden Spiegel betrachtet werden.

Wir kommen nun zur Erklärung des Phänomens. Anfangs schrieb ich die Existenz der Wellen einem verschiedenen Grade der Verbrennung des Gases zu, erzeugt von der gröfseren oder geringeren Menge der in der Flamme, in der verdichteten oder verdünnten Welle der Stimmgabel angehäuften Luft. Allein spätere Untersuchungen haben mich gezwungen, eine solche Erklärung aufzugeben, und umgekehrt nun zu glauben, dafs das Phänomen in folgender Weise aufgefafst werden könne.

Die Schwingungen der Stimmgabel erzeugen in der Luft verdichtete und verdünnte Wellen, welche, wenn sie hinreichend stark und der Ausflufsöffnung des Gases hinreichend nahe sind, einen Rhythmus und gleichsam eine Pulsation in dem Ausströmen desselben hervorrufen. Eine verdünnte Welle erzeugt dicht an der Ausflufsröhre des Gases ein relatives Vacuum und deshalb einen vermehrten Ausflufs, wodurch die Flamme sowohl in ihrem leuchtenden als in ihrem dunklen Theil vergröfsert wird; und das Umgekehrte erfolgt durch eine verdichtete Welle, weil sie dem Ausflufs des Gases entgegenwirkt, ihn verringert. Wenn also die beiden Wellen in kleinen Intervallen aufeinander folgen, so mufs die lange Flamme der verdünnten Welle durch die verdichtete Welle verkürzt werden und in ihrem oberen Theile transversal zerfallen, woraus zwei leuchtende Wellen entspringen, die eine oberhalb der anderen, und getrennt von ihr durch eine dunkle Welle. Diese Wellen werden durch das aufsteigende Gas in die Höhe geführt und sie wiederholen sich durch alle von der tönenden Stimmgabel erzeugten Luftwellen. Auf solche Weise mufs die undulirte Flamme einen dunklen, kleineren Saum haben, und da sie überdiefs eine Reihe von Vibrationen erleidet, mufs sie nothwendig den Ton verstärken, welcher sie inducirt. Man begreift hienach leicht, dafs die Länge der Wellen hauptsächlich abhängen mufs von der Geschwindigkeit der Ausströmung

Digitized by Google

des Gases und von der der Schwingungen der Stimmgabeln; darnach mufs, alles Uebrige gleich gesetzt, die Länge derselben proportional seyn der Dauer einer Oscillation der Stimmgabel, wie genau aus den vorhin von mir angeführten Messungen hervorgeht. Und erwägt man, dafs die Länge einer von einer gegebenen Stimmgabel erzeugten Lichtwelle der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases entspricht, so folgt daraus, dafs wenn man solche Länge multiplicirt mit der Zeit, in welcher die Stimmgabel eine Schwingung macht, das Product die relative Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases seyn wird. Für diese Geschwindigkeit wird sich z. B. aus den vorhin angeführten Messungen für den Ton D_{0_2}, welcher 128 Doppelschwingungen in der Secunde macht [1]), aus der folgenden Gleichung ergeben:

$$V = 128 \times 3^{mm} = 0^{mm},384.$$

D. h. das Gas würde mit einer Geschwindigkeit von $0^{mm},384$ in der Secunde ausströmen. Dieſs Resultat ist jedoch nicht anderweitig experimentell bestätigt, weshalb ich es nur als ein wahrscheinliches hinstelle, mir vorbehaltend darauf zurückkommen und auch die Gesetze des Ausflusses der Gase zu studiren.

Diese Erklärungsweise des Phänomens wird durch mannigfaltige Versuche bestätigt. So können dieselben leuchtenden und dunklen Wellen erzeugt werden, wenn man die Schenkel der Stimmgabel gegen das Kautschuckrohr, welches das Gas zuführt, schwingen läfst. Und auch hier hängt die Gröfse der Wellen von dem Ton der Stimmgabel ab. Offenbar erfolgt hier eine partielle und abwechselnde Verschliefsung des Rohres durch die successiven Compressionen, welche die Schwingungen der Stimmgabel hervorbringen; dadurch entsteht ein unregelmäfsiger und periodischer Ausflufs des Gases und folglich Bildung von Wellen. Dasselbe Phänomen erhält man, wenn man das Kautschuck-

1) In dieser Berechnung sind Doppelschwingungen der Stimmgabel angenommen, weil auch die Messungen an den Wellen der Flamme Doppelwellen entsprechen, die folglich eine Verdichtung und eine Verdünnung umfassen.

Digitized by Google

rohr rasch mit einem harten Körper schlägt. In diesem Fall ist leicht zu beobachten, dafs im Moment der Compression des Rohrs das Gas, weil verdichtet, in gröfserer Menge austritt, wodurch die Flamme sich verlängert. Im Moment, da der Druck aufhört, vergröfsert das Rohr seine Capacität, der Ausflufs des Gases wird sogleich verringert, folglich verkleinert sich die Flamme und trennt sich ab von ihrem oberen Theile. Hier würde offenbar die Compression des Rohrs der verdünnten Welle entsprechen, und seine Dilatation der verdichteten. Einen analogen Versuch machte ich mit einer kreisrunden Gasflamme, die von ihrem Glasrohr umgeben war; über der Mündung des letzteren liefs ich eine Stimmgabel vibriren, die mit einer Metallscheibe von gleichem Durchmesser mit dem Rohr versehen war, so dafs sie die in demselben aufsteigende heifse Luft abwechselnd verdichten und verdünnen mufste. Auf diese Weise wurden auch helle und dunkle Wellen erzeugt. Derselbe Versuch mit einer Petroleumlampe, eine Moderator-Oellampe oder einer Weingeistlampe angestellt, gaben (wie vorauszusehen) zu keiner Wellenbildung Anlafs. Zuletzt sey noch gesagt, dafs dieselben Wellen sich niemals erzeugen, wenigstens nicht deutlich, wenn die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases ein wenig vergröfsert wird, weil dann leicht durch die Reibung ein intermittirendes Ausströmen verhindert wird. Und in der That war es hinreichend, die gewöhnliche Schmetterlingsflamme (*flamma ordinaria a farfalla*) mit einer langen Glasröhre zu umgeben und darin eine Aspiration zu veranlassen, um eine Wellenbildung hervorzurufen. Die Bildung jener dunklen Hörnchen, die den Interferenzlinien der Stimmgabel entsprechen, bleibt indefs auf diese Weise noch unerklärt. Ueber diese Hörnchen werde ich fernere Versuche anstellen, um eine genaue Erklärung derselben zu liefern.

Schliefslich sey es mir noch erlaubt, einige Worte zu sagen über einige andere Beobachtungen, die ich an dem Gasstrom einer gewöhnlichen Glasbläserlampe angestellt habe.

Digitized by Google

Bei meinem Gebläse kommt das Gas aus einer Reihe von kleinen Löchern, ringsum ein grofses centrales Loch mit daran sitzenden Messingrohr, welches die Verbrennung des Gases mittelst des Luftstroms eines Blasebalgs bewirkt. Das gewöhnliche Phänomen beim Einblasen von Luft in die Flamme ist Jedermann bekannt. Es findet nämlich in diesem Fall eine vollständige Verbrennung des Gases statt, wodurch die Flamme wenig leuchtet und sehr viel Wärme entwickelt.

Sie erzeugt daher bei Verstärkung des centralen Luftstroms ein Gepfeif oder besser ein specielles Geräusch, welches mit Zunahme der Heftigkeit des Luftstromes immer mehr wächst, bis es zuletzt in einen wahren Tonsturm übergeht, der aus einer continuirlichen Reihe von Knallen oder geräuschvollen Verpuffungen entspringt. Um diese Knalle zu erhalten, mufs man den Gashahn vollständig öffnen und überdiefs die Luft mit gröfster Gewalt einblasen. Wenn man dann den tönenden Gasstrom mit blofsem Auge betrachtet, gewahrt man leicht, dafs er in einer sehr grofsen Agitation begriffen ist; diese Agitation wächst übermäfsig und es scheint, dafs davon in jedem Augenblick die fernere Verbrennung bedroht werde.

Diese Agitationen und Geräusche, welche man an der central von der Luft durchströmten Flamme beobachtet, zeigen offenbar, dafs in derselben mächtige Oscillationen vorhanden sind, zu deren Studium ich die Methode des rotirenden Spiegels anwandte, welchen ich mittelst der Hand mit mäfsiger Geschwindigkeit bewegte. So beobachtet gewährt das Phänomen einen sehr schönen Anblick. Und wirklich, wenn die lange Flamme des Gebläses, welche von einem schwachen Lufttstrom angefacht ist und dadurch ertönt, ohne aufzuhören, zum Theil leuchtend zu seyn, in einem rotirenden Spiegel betrachtet wird, so erscheint sie ganz zerfetzt und zertheilt in tausend feurige Linien, die durch ihre Form an ein vom Winde bewegtes Kornfeld erinnern. Die Enden aller dieser zertheilten Streifen sind leuchtend und getrennt, während sie an der Basis verschmolzen sind

Digitized by Google

zu einer einzigen, wenig leuchtenden Zone von blauer Farbe (*turchino*), welche die Farbe des nicht gut verbrannten Gases ist. In diesem Falle findet also keine gänzliche Zertheilung der Flamme statt, sondern es sind viele Streifen, welche, mehr oder weniger heftig oscillirend, starke Vibrationen in der Luft erzeugen.

Wenn endlich der Luftstrom so heftig ist, dafs dadurch die Flamme einen discontinuirlichen Ton giebt, gleichsam in Stöfsen, die gesondert und deutlich aufeinander folgen, so erweist sie sich, im rotirenden Spiegel betrachtet, zusammengesetzt aus einer Reihe leuchtender Fetzen *a*, *a*, *a*, alle getheilt und gesondert von ihrem Ende bis zu ihrer Basis *b b* (Fig. 3 Taf. IV), wo sie durch ein zartes Band der blauen Flamme vereinigt sind. Und sicher ist es diese, welche das nicht verbrannte Gas entzündet und gleichsam detoniren macht, weil es mit atmosphärischer Luft gemengt ist.

Diefs Phänomen hat eine grofse Aehnlichkeit mit dem der chemischen Harmonika, welches in neuerer Zeit so genau von Töpler studirt worden ist [1]). In der That hat er bemerkt, dafs die Flammen der chemischen Harmonica sehr rasche und ausgedehnte Modificationen erleidet, welche man beobachtet, wenn man sie durch eine rotirende Scheibe betrachtet, und er ist der Meinung, dafs eine solche Flamme niemals vollständig erlösche. Im Gegentheil nimmt er an, dafs in den Momenten, in welchen man an der chemischen Harmonica keine Flamme mehr beobachtet, diefs davon herrühre, dafs sie sich entweder für einen Augenblick im Innern der Ausflufsröhre des Gases verberge, oder dafs sie sich auf das glühende Ende der Röhre werfe, welches hernach dazu diene, die Verbrennung des Wasserstoffgases wieder anzufachen. Bei meinen Versuchen verhinderte vielleicht der heftige Ausflufs der Luft, dafs sich das verbrennende Gas im Innern der Röhre versteckte. Immerhin ist diefs jedoch möglich, und ganz gewifs ist, dafs sie niemals aufhörte schwach zu leuchten, und stets aufsen am Rohre. In

1) Pogg. Ann. Bd. 128 S. 126.

Digitized by Google

der chemischen Harmonica ist der Luftstrom, welcher die Explosionen und Vibrationen des Wasserstoffgases erzeugt, aufserhalb desselben. Bei meinen Versuchen dagegen wirkt der Luftstrom von Innen auf die Flamme und macht sie ebenfalls detoniren und vibriren. Das Phänomen ist (in Bezug auf die chemische Harmonica) nur umgekehrt in seiner Lage. In dem von mir betrachteten Falle ist es daher leichter regulirt und direct, wodurch man es in gröfserem Verhältnifs erhalten kann und zugleich die chemische Harmonica selbst viel schöner.

Florenz, 28 April 1870.

VII. *Ueber das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation; von Heinr. Schneebeli* [1]).

Eine der wichtigsten Constanten in der Elasticitätstheorie ist das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation; man ist daher auch schon seit lange bemüht gewesen, dasselbe numerisch festzustellen. Wenn man nämlich einen homogen elastischen Stab in seiner Längsrichtung ausdehnt, so erleiden zugleich seine Querdimensionen eine Contraction, und zwar wird diese Quercontraction für jede Ausdehnung innerhalb der Elasticitätsgränze in einem constanten Verhältnifs zu derselben stehen. Dafs wirklich eine Contraction der Querdimensionen bei einem Stabe, der einem Zug unterworfen wird, statt hat, ist wenigstens qualitativ durch directe Versuche von Cagniard-Latour und Werthheim festgestellt.

1) Die Versuche wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kundt im physikalischen Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

Digitized by Google

Bezeichnet man mit l die Länge eines cylindrischen Stabes, der nach allen Richtungen dieselbe Elasticität besitzt, mit r seinen Radius, so ist sein Volumen

$$v = r^2 \pi l.$$

Nach der Dilatation sey seine Länge $l\ (1+\delta)$ und wenn wir mit α das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bezeichnen, so ist nunmehr sein Radius $r' = r\ (1 - \alpha\delta)$ und daher sein neues Volumen

$$v' = r^2 \pi l\,(1+\delta)\,(1-\alpha\delta)^2.$$

Da aber die Dilatationen immer innerhalb der Elasticitätsgränze liegen sollen, mufs δ eine sehr kleine Gröfse seyn, und wir dürfen daher ohne Weiteres höhere Potenzen von δ vernachlässigen und erhalten so

$$v' = r^2 \pi l\,[1 + (1 - 2\alpha)\,\delta].$$

Durch die Dilatation ist also das Volumen geändert worden im Verhältnifs von

$$1 : [1 + (1 - 2\alpha)\,\delta].$$

Es haben nun sowohl die Versuche Cagniard-Latour's, als auch diejenigen Wertheim's, das Resultat geliefert, dafs bei einer Dilatation eine Vermehrung des Volumens des Stabes eintrete, d. h. dafs

$$1 - 2\alpha > 0 \quad \text{oder} \quad \alpha < \frac{1}{2},$$

die beiden Gränzen, zwischen denen also α schwanken kann, sind

$$0 < \alpha < \frac{1}{2}.$$

Dieses Resultat war bereits vorhanden, bevor eine eigentliche Theorie der Elasticität bestand. Nachdem dieselbe durch die klassischen Arbeiten von Poisson, Cauchy etc. geschaffen worden war, wurde auch dieser Constanten, die in die meisten Formeln der Theorie eingeht, mehr Beachtung geschenkt, und es eröffneten sich aus der Theorie neue Wege und Methoden, mit denen dieselbe numerisch bestimmt werden konnte.

Digitized by Google

Poisson [1]) fand durch theoretische Betrachtungen, dafs das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation für alle elastischen Körper ein constantes sey und dafs dieselbe betrage

$$\alpha = \frac{1}{4}.$$

Dieser theoretisch gefundene Werth stimmt wirklich ausgezeichnet mit dem schon erwähnten Versuche Cagniard-Latour's, den ich hier kurz beschreiben will. Er senkte einen 2,03 Meter langen Messingdraht bis auf den Boden einer mit Wasser gefüllten Röhre und zog denselben wieder um 6^{mm} heraus, das Wasser fiel um 5^{mm}; hierauf befestigte er den Draht am Boden und dehnte ihn um 6^{mm} aus, das Wasser fiel nun um $2{,}5^{mm}$; hieraus berechnete Poisson [2]) den Werth der Quercontraction zur Längendilatation zu $\alpha = \frac{1}{4}$. Dieser Werth blieb nun eine geraume Zeit unangefochten bestehen, bis Wertheim in einer ganzen Reihe von Abhandlungen in dieser Hinsicht wesentlich neue Gesichtspunkte aufstellte. Durch theoretische Betrachtungen findet er den Werth dieses Verhältnisses zu $\alpha = \frac{1}{3}$.

Die Resultate, die Wertheim aus seinen experimentellen Untersuchungen zieht, schliefsen sich zum gröfsten

1) *Mémoires de l'Institut de France, tom* 8.

2) *Annales de chimie et de physique, tome* 26. — Es kann mir nicht besser gelingen, die Einwände gegen diese Bestimmung und vorzugsweise gegen die Consequenzen, die daraus gezogen worden sind, zusammenzufassen, als mit den Worten Wertheim's: »*Ce procédé serait suffisamment exact, s'il ne s'agissait que de vérifier s'il y a réellement un changement de volume et dans quel sens il a lieu; mais il ne paraît pas l'être assez pour en donner une mesure précise. — En effet, le tube ayant un diamètre plus grand que le fil, les petits changements de volume qu'éprouve ce dernier se mesurent au moyen de changements de niveau plus petits encore. — Enfin il est impossible d'allonger un fil de laiton de 3 millimètres par mètre, sans que ce fil subisse des allongements permanents assez notables, tandis que la loi ne s'applique qu'aux allongements ou raccourcissements purement élastiques.*« (*Ann. de chimie et de phys., tome* 23, *page* 53.)

Digitized by Google

Theile den theoretischen Berechnungen an; freilich lassen sich denselben auch bedeutende Einwände entgegenhalten, die ich am geeigneten Orte anführen werde.

Wertheim benutzte zur experimentellen Bestimmung dieses Verhältnisses wesentlich zwei Methoden, nämlich, eine directe und dann noch eine indirecte.

Die directe Methode besteht darin, dafs er die Volumenveränderung eines gezogenen Körpers bestimmt. Eine cylindrische Röhre, die an einem Ende eine Capillarröhre trägt, wird mit einer Flüssigkeit gefüllt und dann einem Zug unterworfen. Die Aenderung des Volumens, die die Röhre durch die Dilatation erleidet, wird an dem Capillarrohre abgelesen und daraus das obige Verhältnifs bestimmt [1]).

Die zweite Methode, die Wertheim zur Bestimmung dieser Constanten anwandte, besteht kurz darin, dafs er das Verhältnifs der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones des elastischen Stabes feststellte und hieraus nach den Formeln der Elasticitätstheorie das α berechnete. Da die Methode, die ich zu meinen Bestimmungen benutzt habe, auf demselben Principe beruht, habe ich diese Uebergangsrechnung dort ausgeführt. Das Verhältnifs der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones erhielt Wertheim vermittelst des Sonometers, d. h. er pafste zwei Saiten so ab, dafs sie genau denselben Ton gaben, wie die respectiven Töne des untersuchten Stabes [2]).

Mit dieser letzteren Methode haben auch schon früher Chladni und Savart Bestimmungen dieser Art ausgeführt, und zwar ergiebt sich nach Chladni ein wesentlich kleinerer Werth, der aber jedenfalls nur als approximativ zu betrachten ist; hingegen fand Savart ein Resultat, das sich mehr den Bestimmungen Wertheim's nähert.

Allen diesen Bestimmungen läfst sich jedoch der Einwand entgegenhalten: Die eine Hauptbedingung, auf welcher doch sämmtliche Versuche beruhen, dafs nämlich der untersuchte

1) *Annales de chimie et de physique. t.* 50.

2) *Annales de chimie et de physique, t.* 50 und *Mémoires de l'académie, t.* 8.

Digitized by Google

Stab ein elastisch-homogener Körper sey, ist bei allen Beobachtern entweder gar nicht oder nur theilweise erfüllt, denn ein gewöhnlicher Eisenstab, eine gezogene Messingröhre etc., erfüllen jedenfalls diese Bedingung nicht.

Ferner ist die indirecte Methode, wie sie Wertheim, Chladni und Savart benutzen, keine so präcise, als es hier gefordert werden mufs, denn, wie weiter unten leicht ersichtlich, haben schon kleine Fehler in der Bestimmung des Verhältnisses der beiden Schwingungszahlen einen bedeutenden Einflufs auf den Werth des Verhältnisses der Quercontraction zur Längendilatation.

Schon früher ist auch erkannt worden, dafs die Annahme einer Constanz dieses Verhältnisses für alle elastischen Körper sich wohl durch genauere Versuche nicht bestätigen, sondern dafs dasselbe bei verschiedenen Materien sich auch verschieden herausstellen werde. Schon Lamé [1]) spricht sich in dieser Hinsicht folgendermafsen aus: *Mais il peut se faire que le rapport* $\frac{\lambda}{\mu}$ *ne soit ni égal à l'unité ni égal à* 2 *et qu'il varie d'un corps à un autre* [2]).

Eine definitive Erledigung fand diese Frage nicht, bis Kirchhoff in seiner ausgezeichneten Abhandlung über das Gleichgewicht und die Bewegung eines unendlich dünnen Stabes (Crelle's Journ. f. Mathematik, Bd. 56) eine neue Methode begründete, die er in der Folge benutzte, das obige Verhältnifs zu bestimmen.

1) Lamé, *Théorie de l'élasticité des corps solides, p.* 76.

2) Zum bessern Verständnifs mufs ich folgende Bemerkung beifügen: Lamé führte in seiner Elasticitätstheorie an Stelle von α zwei Constanten γ und μ ein, die folgendermafsen mit der Gröfse α zusammenhängen:

$$\alpha = \frac{\frac{\lambda}{\mu}}{2\left(\frac{\lambda}{\mu}+1\right)}.$$

Nach Poisson wäre also $\frac{\lambda}{\mu} = 1$

und nach Wertheim $\frac{\lambda}{\mu} = 2$.

Digitized by Google

Die Methode, welche Hr. Kirchhoff anwandte, ist kurz folgende: Wenn ein Stab, der an einem Ende einen Querarm trägt, an einer Stelle dieses Armes belastet wird, so erleidet er eine Biegung und Torsion. Die Gröfse dieser Biegung und Torsion wird beobachtet und aus diesen beiden Gröfsen, der Belastung und den Dimensionen des Stabes und des Querarmes, kann das gesuchte Verhältnifs ermittelt werden.

Die Stäbe, die Hr. Kirchhoff [1]) einer Untersuchung unterworfen hat, sind Stäbe von federhartem Stahl von etwa 2,85^{mm} Durchmesser und etwa 300^{mm} Länge und annähernd kreisförmigem Querschnitt. Für die Stäbe findet er:

No. 1 $\alpha = 0{,}293$
No. 2 $\alpha = 0{,}295$
No. 3 $\alpha = 0{,}294$
Im Mittel $\alpha = 0{,}294.$

Hr. Kirchhoff hat auch noch einen Messingstab von ungefähr denselben Dimensionen untersucht und bei diesem für das gesuchte Verhältnifs gefunden

$$\alpha = 0{,}387.$$

Er fügt aber selbst hier bei: »Diese Zahl hat sicher nicht die Bedeutung, die ich der entsprechenden bei den Stahlstäben geglaubt habe beilegen zu dürfen, weil die Elasticität des gezogenen Messingdrahtes sicher in der Richtung der Axen eine andere ist, als in andern Richtungen.«

Einige Jahre später wurden diese Versuche mit wesentlich derselben Methode von Hrn. Okatow [2]) wieder aufgenommen und mit mehr Mannigfaltigkeit durchgeführt. Hr. Okatow untersuchte nicht nur Stäbe von federhartem Stahl, sondern auch von ganz gewöhnlichem und weichem ausgeglühtem Stahl; ferner variirte er auch mit dem Querschnitt, indem er nicht nur runde, sondern auch parallelepipedische Stäbe zu seinen Versuchen benutzte. Es sey mir erlaubt, einige numerische Resultate, zu denen er gelangt, hier mitzutheilen:

1) Kirchhoff, Pogg. Ann., Bd. 108, S. 369.
2) Pogg. Ann., Bd. 119, S. 11.

Digitized by Google

Resultate der Bestimmungen Okatow's.

Art und Zustand des Stabes	Stricknadel Stäbchen	Englischer Stahl	Hunstman'scher viereckiger Stahl
Ursprünglicher, wie ihn die Fabrik liefert	$\alpha = 0{,}275$	$\alpha = 0{,}229$	$\alpha = 0{,}398$
In Oel gehärtet	$\alpha' = 0{,}294$	$\alpha' = 0{,}319$	$\alpha' = 0{,}398$
Ausgeglüht und allmählig abgekühlt	$\alpha'' = 0{,}304$	$\alpha'' = 0{,}328$	$\alpha'' = 0{,}398$

Durch diese neueren Versuche sind also die Vermuthungen, die schon früher gehegt worden sind, vollkommen bestätigt. Wir dürfen die Resultate derselben als maafsgebend ansehen, denn die Methode leidet nicht an den Uebelständen der früheren Methoden, dafs nämlich die Formveränderungen aus den von der Theorie gesetzten Gränzen herausgehen, wie so zahlreiche Controlexperimente beweisen; ferner genügen auch die verwendeten Substanzen jedenfalls ziemlich nahe den theoretischen Anforderungen; wir dürfen daher auch die numerischen Resultate als annähernd richtig ansehen.

Dessenungeachtet ist es doch immer von Interesse, zu prüfen, ob auch durch eine andere, ganz verschiedene Methode dasselbe erhalten werde oder nicht, da ja dadurch das Vorhandene nicht nur bestätigt, sondern auch die Grundlage, auf der diese neue Methode beruht, eine Bestätigung erhält.

Eingangs dieser Arbeit habe ich erwähnt, dafs sich das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bestimmen lasse, indem man nur experimentell feststellt das Verhältnifs der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones des zu untersuchenden Stabes. Ich will nun hier möglichst einfach den Zusammenhang dieser beiden Werthe darthun.

Bezeichnen wir mit

t_{11}, t_{22}, t_{33} die Normalkräfte, die per Flächeneinheit auf die Begränzungsflächen eines Prisma's wirken und zwar resp. in der Richtung der u, v, w Kante:

Digitized by Google

ferner mit $\frac{du}{dx}$, $\frac{dv}{dy}$, $\frac{dw}{dz}$ die Verschiebungen der Kanten in der Richtung der Axen, die durch diese Kräfte hervorgebracht werden;

mit ϑ die Summe der Verschiebungen in der Richtung der drei Axen, also $\vartheta = \frac{du}{dx} + \frac{vd}{dy} + \frac{dw}{dz}$;

E den Elasticitätscoëfficienten;

α das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation,

so haben wir für das Gleichgewicht sowohl, als für die Bewegung folgende Gleichungen [1]):

$$(1) \quad \begin{cases} t_{11} = \frac{E}{1+\alpha}\left(\frac{du}{dx} + \frac{\alpha}{1-2\alpha}\vartheta\right) \\ t_{22} = \frac{E}{1+\alpha}\left(\frac{dv}{dy} + \frac{\alpha}{1-2\alpha}\vartheta\right) \\ t_{33} = \frac{E}{1+\alpha}\left(\frac{dw}{dz} + \frac{\alpha}{1-2\alpha}\vartheta\right) \end{cases}$$

Lamé findet für diesen Fall ganz dieselben Gleichungen, nur hat er an Stelle von α andere Constanten, λ und μ eingeführt; es lauten die entsprechenden Lamé'schen Gleichungen: [2])

$$(2) \quad \begin{cases} N_1 = \lambda\vartheta + 2\mu\frac{du}{dx} \\ N_2 = \lambda\vartheta + 2\mu\frac{dv}{dy} \\ N_3 = \lambda\vartheta + 2\mu\frac{dw}{dz} \end{cases}$$

Es hält nun nicht schwer, zwischen den Constanten λ und μ, wie Lamé sie braucht, und unserer Gröfse α eine Relation herzuleiten.

Damit nämlich die Gleichungen (1) und (2) identisch seyen, müssen sowohl die Coëfficienten von ϑ, als auch diejenigen der Differentialquotienten einander gleich seyn, also:

$$2\mu = \frac{E}{1+\alpha}$$

$$\lambda = \frac{E}{1+\alpha} \cdot \frac{\alpha}{1-2\alpha}$$

1) Clebsch, Theorie der Elasticität fester Körper, S. 48.

2) Lamé, *Théorie de l'élasticité des corps solides p.* 157.

Digitized by Google

Durch Division kommt:

$$\frac{2\mu}{\lambda} = \frac{1-2\alpha}{\alpha}$$

und hieraus ergiebt sich:

$$\text{(I)} \qquad \alpha = \frac{\frac{\lambda}{\mu}}{2\left(\frac{\lambda}{\mu}+1\right)}$$

Diefs ist nun die Relation, die zwischen den Gröfsen α, λ und μ stattfindet, und es handelt sich nun nur noch darum, das Verhältnifs $\frac{\lambda}{\mu}$ zu bestimmen.

Die Elasticitätstheorie liefert für die Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones von Stäben folgende Ausdrücke:

$$n_l = \frac{1}{4l}\sqrt{\frac{Eg}{d}}$$

$$n_t = \frac{1}{4l}\sqrt{\frac{\mu}{\varrho}}$$

worin bedeuten:

n_l die Schwingungszahl des Grundtones der Longitudinalschwingungen eines Stabes;
n_t diejenige des Torsionstones desselben schwingenden Systems;
l die Länge des schwingenden Stabes;
E den Elasticitätscoëfficienten;
g die Acceleration der Schwere;
μ die Lamé'sche Constante;
d das specifische Gewicht des Stabes;
ϱ die Massendichtigkeit, also:

$$\varrho = \frac{d}{g}$$

Durch Division der beiden Gleichungen erhält man:

$$\frac{n_l}{n_t} = \sqrt{\frac{E}{\mu}}$$

Nun ist aber der Elasticitätscoëfficient E mittelst folgender Gleichung durch die Constanten λ und μ definirt:

Digitized by Google

$$E = \frac{3\lambda + 2\mu}{1 + \frac{\lambda}{\mu}}$$

daher:

$$\frac{n_1}{n_t} = \sqrt{\frac{3\lambda + 2\mu}{\mu + \lambda}} = k$$

und hieraus bestimmt sich nun das gesuchte Verhältnifs

(II) $$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{k^2 - 2}{3 - k^2}$$

Kennt man also k, d. h. das Verhältnifs der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones ein und desselben Stabes, so kann man sofort die Gröfse $\frac{\lambda}{\mu}$ nach (II) bestimmen, und dann nach (I) das gesuchte Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation. Der Bequemlichkeit wegen können wir noch (I) und (II) verbinden und erhalten so folgenden sehr einfachen Ausdruck für α:

(III) $$\alpha = \frac{k^2 - 2}{2}$$

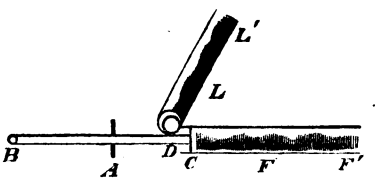
Man ersieht schon aus diesem Ausdruck für die Gröfse α, dafs man auf diesem Wege nur durch eine wirklich genaue Methode auf gute Werthe von α gelangen kann; da nämlich die experimentell zu ermittelnde Gröfse k im Quadrate vorkommt und also schon kleine Fehler in deren Bestimmung einen bedeutenden Einfluſs auf das Resultat ausüben werden. Die folgenden Bestimmungen werden zeigen, in wie weit die angewandte Methode den Anforderungen genügt.

Um dieses Verhältnifs k zu bestimmen, hat mir Hr. Prof. Kundt eine Methode angegeben, die auf der Benutzung der Staubfiguren hervorgebracht durch tönende Luftsäulen beruht. Bringt man einen Stab durch Reiben in kräftige Schwingungen und hält man vor denselben eine Röhre, in der sich leichtes Pulver, wie Lycopodium, befindet, so wird die Luft in derselben in Mitschwingung versetzt und es ordnet sich das Pulver in der Röhre in regelmäfsige Figuren, wie sie sich in den betreffenden Abhandlungen Kundt's abgebildet finden [1]). An den Knotenstellen bleibt das Pul-

1) Kundt, Pogg. Ann., Bd. 128, Taf. V, Fig. 2 und 3.

Digitized by Google

ver liegen, während es an den Stellen der Bewegung in Rippen angeordnet wird. Mifst man nun den Abstand zweier solcher Knotenstellen, so hat man direct die halbe Wellenlänge des schwingenden Systems und damit auch die Schwingungszahl desselben. Zu unseren Bestimmungen genügt die Kenntnifs der Wellenlängen der beiden Töne. Auf diese Weise bestimmen wir also die Wellenlänge des Longitudinaltones des Stabes und auf ähnliche Weise auch diejenige des Torsionstones. Befestigt man nämlich den Stab z. B. in der Mitte und klebt auf dem einen Ende eine Scheibe auf, wie schematisch in beistehender Figur aufgezeichnet ist, und tordirt nun den Stab so energisch, dafs er einen kräftigen Torsionston giebt, so wird in dem vorgesetzten Wellenrohre das eingestreute Pulver in ebenso regelmäfsige Figuren angeordnet, wie beim Longitudinalton, und es kann nun ganz, wie bei diesem, durch Messung der Abstände der Knoten die Wellenlänge λ_t des Torsionstones ermittelt werden. Kennen wir aber die Wellenlängen der beiden Töne, so erhalten wir die Gröfse k



$$(IV) \qquad k = \frac{n_1}{n_t} = \frac{\lambda_t}{\lambda_1}.$$

Den Longitudinalton der Stahlstäbe erhielt man durch Reiben nach der Längsrichtung des Stabes an dem Ende *B*. Zum Reiben benutzte ich einen weichen Lederlappen, der mit Colophonium bestreut wurde, um die Adhäsion zu vergröfsern. War der Stab dick, so dafs er beinahe das Wellenrohr ausfüllte, so liefs man den Stab als solchen die Wellenfiguren erzeugen; war er hingegen dünner, so klebte man ein ganz dünnes Cartonblatt vor, das beinahe denselben Durchmesser hatte, wie das Wellenrohr. Die Wellenlänge des Torsionstons erhielt ich, wie schon bemerkt, indem ich gegen das Ende *C* hin, bei *D*, ein kreisförmiges Carton-

Digitized by Google

blatt aufklebte und dieses vor der Wellenröhre, die sich nun in der Stellung LL' befindet, schwingen liefs.

Zum Schlusse dieser allgemeinen Betrachtungen über die Methode will ich noch anführen, dafs vor dem Versuche sowohl das Blatt bei D als auch bei C aufgeklebt wurde, und man so immer den Torsionston und den Longitudinalton des ganzen schwingenden Systems erhielt.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Einflufs, den die Belastung bei D und C auf die eigentlichen Töne des Stabes ausüben, zu untersuchen, d. h. von den Tönen des Systems auf diejenigen des Stabes zurückzuschliefsen.

Betrachten wir vorerst den Einflufs, den die Belastungen auf den Longitudinalton ausüben. Um einen allfälligen Unterschied des Longitudinaltones des Stabes von demjenigen des Systems ganz evident nachzuweisen, klebte ich nicht das Cartonblatt auf (das, beiläufig gesagt, sammt dem verwendeten Siegellack nie über ein halbes Gramm wog), sondern ein kleines Stück Holz von etwa 2 Gramm Gewicht, und erhielt damit die erste Reihe. Ich entfernte nun jede Belastung von dem Stabe und erhielt folgende zweite Reihe für den Longitudinalton des Stabes:

Tabelle I.

Reihe für die halbe Wellenlänge des Longitudinaltones.

II. des Stabes.	II. des Systems.
57,6	57,4
56,0	56,6
58,0	57,1
55,7	56,7
57,7	57,0
57,3	57,1
57,1	57,0
56,0	56,8
Wahr. Werth 57,00	Wahr. Werth 56,96.

Digitized by Google

Aus zwei anderen solchen Reihen erhielt man:

	56,98		57,04
	56,94		57,06
Im Mittel	56,97	Im Mittel	57,02.

(NB. Diese Reihen erhielt man mit dem Stahlstab No I. im federharten Zustand).

Man ersieht aus diesen Reihen genügend, dafs die Longitudinalwelle des Systems von derjenigen des Stabes sehr wenig abweicht, und dafs die Abweichung für solche kleine Belastungen, wie wir sie anwenden, gar nicht aus der Fehlergränze der Beobachtung herausgeht.

Was nun aber den Torsionston betrifft, so fehlt uns leider für denselben dieses Controlexperiment; es ist aber jedenfalls erlaubt anzunehmen, dafs durch das kleine Cartonblatt, das, wie schon bemerkt, sammt Siegellack nie über $\frac{1}{2}$ Gramm wog, der Torsionston des Stabes nicht so geändert werde, dafs die Abweichung die Fehlergränze der Einstellung überschreitet. Um aber wenigstens theilweise ein Controlexperiment zu haben, klebte man zwei solcher Cartonstücke auf einander und erhielt so folgende Reihen:

Tabelle II.

Reihe für die halbe Wellenlänge des Torsionstones bei

I. einfachem Blatt.		II. doppeltem Blatt.	
I. Ablesung	106,4	I. Ablesung	106,4
	106,7		107,5
	107,5		106,1
	106,8		108,0
II. Ablesung	105,9	II. Ablesung	106,3
	107,8		107,8
	106,3		106,2
	107,4		107,5
	106,87		106,96

Digitized by Google

Aus zwei anderen Reihen erhielt man:

	I. bei einfachem Blatt.		II. bei doppeltem Blatt.
	107,12		107,05
	107,09		106,90
Im Mittel	107,03	Im Mittel	106,97

Man ersieht aus diesen mitgetheilten Zahlen, dafs der Einfluſs des zweiten aufgeklebten Cartonblattes ein ganz verschwindender ist, und man ist daher berechtigt, anzunehmen, dafs wenigstens annähernd der Torsionston des Systems auch als solcher des Stabes gelten kann. Ich habe in vorstehender Tabelle I. von denselben Figuren zwei Messungen angegeben, um ein Maafs für die Genauigkeit der Ablesungen zu geben; man ersieht aus diesen Zahlen, dafs zwei Ablesungen desselben Knoten nie ein ganzes Millimeter von einander abweichen, obschon diese Wellenlängen die gröfsten sind, die ich bei meinen Versuchen erhielt. Bei kleineren Wellenlängen sind die Abweichungen der Einstellungen noch geringer.

Der zweite Punkt, den ich nun noch näher zu erörtern hätte, wäre die Messung der Wellenlängen; es genüge aber, indem ich einfach angebe, dafs die Messungen auf ganz dieselbe Weise vorgenommen wurden, wie sie Hr. Prof. Kundt[1]) in seiner ausführlichen Abhandlung beschreibt.

Ebenso geschahen auch die Berechnungen der Wellenlängen genau nach der Kundt'schen Formel:

$$x\left(\frac{n\,.\,(n+1)\,(n+2)}{1\,.\,2\,.\,3}\right) = n(A_n - A_n) + (n-2)(A_{n-1} - A_1) + \ldots$$
$$+ (n-2m)(A_{n-m} - A_m) + \ldots$$

d. h. nach folgender Regel:

Man subtrahire die gleichweit von den Enden abstehenden Ablesungen von einander, multiplicire jede dieser Differenzen mit der Anzahl der zwischen liegenden Wellen, addire alle Producte und dividire durch

$$\frac{n\,(n+1)\,(n+2)}{1\,.\,2\,.\,3}$$

wo n die Anzahl der gemessenen Wellen bedeutet.

1) Pogg. Ann. Bd. 135. S. 356.

Digitized by Google

Zum Schlusse der Besprechung der Methode mufs ich noch erwähnen, dafs ich als Wellenrohr eine Glasröhre von 33^{mm} innerem Durchmesser benutzte, um den Einflufs derselben auf die Wellenlänge zu einem sehr geringen zu machen; denn es haben ja die Untersuchungen Kundt's und ebenso die meinigen [1]) vollkommen nachgewiesen, dafs auf verschiedene Wellenlängen der Einflufs der Röhrenweite ein verschiedener ist. Wenn er also, wie es bei engeren Röhren der Fall ist, sehr bedeutend würde, so hätte man hier in der Bestimmung einen constanten Fehler, was nun aber durch eine solche weite Röhre, bei so kleinen Wellenlängen, vermieden ist. Wenn wir aber dennoch annehmen, dafs die Wellenlänge in der Röhre vermindert würde, wenn auch nur sehr wenig, so ist noch zu bemerken, dafs sich dieser jedenfalls winzige Einflufs durch die Division noch theilweise weghebt.

Ein anderer Umstand, der die Wellenlängen beeinflufst, ist die Temperatur und der hygrometrische Zustand der Luft. Es ist aber sofort einleuchtend, dafs dieser Einflufs durch die Division sich vollkommen weghebt; indem ja Zähler und Nenner dadurch nur mit einem und demselben Factor versehen würde, wenn man nämlich annimmt, dafs während der Zeit des Versuches weder die Temperatur, noch der Feuchtigkeitsgrad der Luft sich ändere, welche Annahme für eine so kurze Zeit jedenfalls gerechtfertigt ist. Ich habe daher bei meinen Versuchen weder Temperatur- noch Feuchtigkeitsmessungen angestellt, sondern nur die Versuche für Longitudinal- und Torsionstöne so schnell wie möglich auf einander folgen lassen.

Die Materialien, die zu den Versuchen benutzt wurden, sind Stahlstäbe in ihren verschiedenen Zuständen, da dieſs Material am geeignetsten für diese Bestimmungen schien. Bevor die Methode so ausgebaut war und bis ich die nöthige Fertigkeit besafs, benutzte ich nur Glasstäbe und Glasröhren; leider fehlte mir aber dann die Zeit, um nach der verbesserten Methode auch dieſs Material einer einge-

1) Pogg. Ann. Bd. 136. S. 269.

Digitized by Google

henden Prüfung zu unterziehen. Ich hoffe aber, doch bald auch hierüber einige Notizen zu bringen.

Die Stahlstäbe, von denen das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bestimmt wurde, sind Stäbe von dem gewöhnlichen Stahl, wie er im Handel als runder englischer Stahl vorkommt.

Ich hatte die Absicht, mit den Dimensionen der Stäbe stark zu variiren, leider gestattet aber die Methode diefs nicht in dem Maafse, als es zu wünschen wäre. Bei den sehr dünnen Stäben hält es nämlich sehr schwer, einen klaren distincten Torsionston hervorzubringen, und wenn diefs auch noch der Fall ist, so ist jedenfalls die Vermuthung gerechtfertigt, dafs durch das aufgeklebte Cartonblatt der Torsionston stark verändert werde, was eben bei dickern Stäben weniger anzunehmen; bei sehr dicken Stäben hält es hingegen schwer, den Longitudinalton so kräftig zu erhalten, dafs er Wellenfiguren erzeugt, wenn man nämlich nicht mit der Länge der Stäbe in zu bedeutende Gröfse gehen will.

Am geeignetsten zu diesen Bestimmungen scheinen mir Stäbe von etwa 15^{mm} Durchmesser und etwa 900^{mm} Länge. Bei diesen Dimensionen gelingt es dann sehr leicht, sowohl einen guten Torsions- als auch Longitudinalton zu erhalten.

Stahlstab No. I.

$l = 859^{mm}$; $d = 14{,}6^{mm}$.

Der Stab wurde in dem Zustande, wie ihn die Fabrik liefert, tüchtig ausgeglüht und dann rasch abgekühlt; nachher wurde er über einem ziemlich starken Holzfeuer erwärmt und mit Fett bestrichen. Die Erwärmung wurde so lange fortgesetzt, bis das Fett abbrannte; das Abbrennen wurde je nach den Dimensionen des Stabes zwei bis drei Mal wiederholt, so dafs sich erwarten liefs, dafs die äufserste glasharte Rinde, die durch die plötzliche Abkühlung entsteht, den inneren Theilen gleich und der Stab also homogenelastisch sey. Diesen Zustand bezeichne ich in der Folge kurz weg als »federhart«. Den so präparirten Stab untersuchte

Digitized by Google

ich nun nach der oben beschriebenen Methode und erhielt folgende Werthe für die respectiven Wellenlängen:

Tabelle III.

Halbe Wellenlänge für den Torsionston des Stabes No. I.

I. Ablesung	95,5
	88,1
	92,3
	93,0
	91,1
II. Ablesung	94,3
	89,0
	91,2
	93,9
	90,8
Wahrscheinl. Werth	91,75

Es ergiebt nämlich die erste Ablesung . $\lambda_t = 91{,}79$
und die zweite . . . . . $\lambda_t = 91{,}70$
im Mittel also . . . . . $\lambda_t = 91{,}75.$

Die zugehörige halbe Wellenlänge des Longitudinaltones berechnet sich aus folgender Reihe zu:

Tabelle IV.

Halbe Wellenlänge des Longitudinaltones des Stabes No. I.

	57,5
	57,4
	56,9
	57,1
	56,2
	57,6
	57,2
Wahrscheinl. Werth	56,98.

Wir erhalten also für die halben Wellenlängen der beiden Töne:

$$\lambda_t = 91{,}75$$
$$\lambda_t = 56{,}98$$

hieraus berechnet sich k zu:

Digitized by Google

$$k = \frac{\lambda_1}{\lambda_t} = 1{,}6102$$

und daraus endlich:

$$\alpha = \frac{k^2 - 2}{2} = 0{,}296.$$

Aus vier anderen solcher Versuchsreihen ergeben sich folgende Werthe für das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation:

Aus Versuch No. 2: $\alpha = 0{,}297$
» » » 3: $\alpha = 0{,}299$
» » » 4: $\alpha = 0{,}295$
» » » 5: $\alpha = 0{,}297.$

Im Mittel erhalten wir also für den Werth des gesuchten Verhältnisses aus fünf Versuchsreihen:

$$\alpha = 0{,}297.$$

Der Stab wurde nun noch einmal einer vollständigen Ausglühung unterworfen und nachher zum Erkalten in die Asche gesteckt, so dafs er ganz weich wurde. Derselbe ergab nun für das Verhältnifs folgende Werthe:

$\alpha = 0{,}300$
$\alpha = 0{,}305$
$\alpha = 0{,}300$
Im Mittel $\alpha = 0{,}302.$

Derselbe Stahlstab würde hierauf noch einmal sorgfältig ausgeglüht und nach der vorhin beschriebenen Methode federhart gemacht; er lieferte alsdann folgende Resultate:

$\alpha = 0{,}295$
$\alpha = 0{,}292$
$\alpha = 0{,}297$
Im Mittel $\alpha = 0{,}295.$

Durch diesen letzten Versuch glaube ich dargethan zu haben, dafs das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation nach mehrmaligen Ausglühungen im federharten Zustande dennoch nur geringe oder vielleicht gar keine Veränderungen erleidet; ich habe daher in der Folge die Stäbe nur im ersten federharten Zustand untersucht.

Digitized by Google

Stahlstab No. II.

$l = 886^{mm}$; $d = 20{,}0^{mm}$.

Dieser Stab, der etwas gröfsere Dimensionen hat als der Stab No. I, wurde ganz ebenso behandelt, wie ich früher angegeben habe. Hingegen wurde die erste Ausglühung zweimal wiederholt, um sicher zu seyn, dafs bei diesem gröfseren Querschnitt der Stab so viel wie möglich homogen-elastisch werde. Er ergab im federharten Zustand untersucht folgende Werthe:

$$\alpha = 0{,}290$$
$$\alpha = 0{,}293$$
$$\alpha = 0{,}298$$
$$\alpha = 0{,}303$$
Im Mittel $\alpha = 0{,}296.$

Die erhaltenen Zahlen schwanken in ziemlich bedeutenden Gränzen. Es rührt diefs daher, dafs es bei einer solchen Dicke des Stabes ziemlich schwer hält, schnell einen guten Ton zu erhalten und daher oft einige Minuten verstreichen, ehe man die zugehörige Wellenlänge des zweiten Tones bestimmen kann; die in dieser Zwischenzeit mögliche Temperaturveränderung kann nun einigen Einfluſs haben. Um diesen Einfluſs wenigstens theilweise zu compensiren, habe ich das eine Mal zuerst die Länge der Welle des Torsionstones, das andere Mal diejenige des Longitudinaltones bestimmt.

Nach einer dritten Ausglühung und nachheriger allmähliger Abkühlung ergab der Stab im weichen Zustande folgende Werthe:

$$\alpha = 0{,}300$$
$$\alpha = 0{,}306$$
$$\alpha = 0{,}299$$
Im Mittel $\alpha = 0{,}302.$

Stahlstab No. III.

$l = 1000^{mm}$; $d = 14{,}9^{mm}$.

Den Stab No. III habe ich auch im gewöhnlichen Zustand, wie ihn die Fabrik liefert, untersucht, gelangte aber

Digitized by Google

dabei auf eine sehr grofse Abweichung. Diese Abweichung erklärt sich übrigens sehr leicht; vor allem aus sind die Bedingungen der Theorie bei den Stäben im gewöhnlichen Zustand nicht erfüllt, indem sie durchaus nicht homogen-elastisch sind; es haben daher die Zahlen für diesen Zustand auch wenig Bedeutung. Der Stab lieferte in diesem Zustande folgende Werthe:

$$\alpha = 0{,}253$$
$$\alpha = 0{,}257$$
$$\alpha = 0{,}256$$
$$\alpha = 0{,}253$$
$$\text{Im Mittel } \alpha = 0{,}255.$$

Dieser Werth für α ist bedeutend kleiner als für die anderen Zustände der Stahlstäbe, doch kann man sich diesen zu kleinen Werth so erklären: Der Stab, wie er von der Fabrik geliefert wird, ist mit einer glasharten Rinde überzogen und diese wird bei einer Dilatation eine Contraction theilweise verhindern; der Einflufs dieser Rinde ist sogar bei einer einmaligen Ausglühung noch bemerklich, wie aus folgenden Werthen hervorgeht:

$$\alpha = 0{,}279$$
$$\alpha = 0{,}278$$
$$\alpha = 0{,}282$$
$$\text{Im Mittel } \alpha = 0{,}280.$$

Hingegen ist der Einflufs der Rinde ganz beseitigt durch eine zweimalige Ausglühung, wie es aus den Werthen, die der Stab im federharten Zustand liefert, hervorgeht:

$$\alpha = 0{,}297$$
$$\alpha = 0{,}295$$
$$\alpha = 0{,}296$$
$$\alpha = 0{,}293$$
$$\alpha = 0{,}298$$
$$\text{Im Mittel } \alpha = 0{,}296.$$

Leider konnte ich diesen Stab nicht noch einmal im Zustand behandeln, indem derselbe beim Erwärmen durch Unvorsichtigkeit entzwei gebrannt wurde.

Digitized by Google

Neben diesen drei Stahlstäben in ihren verschiedenen Zuständen untersuchte ich noch einige einzelne Stäbe in irgend einem der beiden Zustände. Von diesen will ich nur noch einen einzigen anführen, da er in seiner Länge etwas von den schon untersuchten abweicht. Es ist dieſs ein Stahlstab mit folgenden Dimensionen:

$$l = 640^{mm}; \quad d = 17{,}6^{mm}.$$

Er lieferte im weichen Zustande die folgenden Werthe für das Verhältniſs der Quercontraction zur Längendilatation

$$\alpha = 0{,}305$$
$$\alpha = 0{,}310$$
$$\alpha = 0{,}304$$
$$\text{Im Mittel } \alpha = 0{,}306.$$

Es wurde endlich noch ein Stahlstab untersucht, aber eigentlich mehr dazu, eine andere principielle Frage zu lösen, als einen numerischen Werth für das Verhältniſs der Quercontraction zur Längendilatation zu erhalten. Es ist dieſs ein Stab, wie er von der Fabrik geliefert wird; er war aber durch Abdrehen und Schleifen von seiner harten Kruste befreit und lieferte, nach der gewöhnlichen Methode untersucht, folgende Zahlen:

Stahlstab No. V.

$$l = 980^{mm}; \quad d = 17{,}7^{mm}.$$

$$\alpha = 0{,}293$$
$$\alpha = 0{,}295$$
$$\alpha = 0{,}290$$
$$\alpha = 0{,}288$$
$$\text{Im Mittel } \alpha = 0{,}292.$$

Diese Zahl wurde also erhalten, indem man den Stab in der Mitte befestigte und so in zwei Abtheilungen schwingen lieſs. Da der Stab zu solchen Schwingungen ganz aufserordentlich geeignet schien, versuchte ich nun den Longitudinal- und Torsionston noch zu erhalten, indem ich denselben in vier Abtheilungen schwingen lieſs.

Der Stab wurde im ersten Viertel seiner Länge eingeklemmt, und auf diese Weise wieder die Wellenlänge des

Digitized by Google

Longitudinal- und Torsionstones festgestellt; man mufste so die Octave der frühern Töne erhalten. Es gelang mir wirklich, auf diese Weise ganz gute Wellen zu erzeugen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Tabelle V.

Halbe Wellenlänge für den II. Ton des Stahlstabes No. V.

	λ_t	λ_1
	50,8	32,2
	53,7	31,4
	52,5	32,3
	52,8	32,6
	52,0	32,6
	51,0	32,1
	51,8	32,5
	51,5	32,6
Wahrscheinl. Werth	52,10	32,1
		31,9
		32,7
	Wahrscheinl. Werth	32,30

Hieraus ergiebt sich:

$$k = 1{,}6130,$$

und daraus endlich:

$$\alpha = 0{,}301.$$

Zwei andere solche Reihen ergaben:

$$\alpha = 0{,}293$$
$$\alpha = 0{,}295$$

Im Mittel $\alpha = 0{,}296.$

Die gefundenen Resultate für den Grundton und die Octave stimmen ziemlich gut mit einander überein: es ist daher der Schlufs gerechtfertigt, dafs es bei diesen Bestimmungen ganz gleichgültig ist, welchen Ton des Stabes man für die Versuche benutzte. Es ist dies jedenfalls von Bedeutung für das Experiment, indem man, da die Wellenröhre immer von einer bequemen Länge gewählt werden wird, bei längeren Stäben oft nur wenige Wellen in derselben erhält. Da man nun bei der Messung der Wellen-

Digitized by Google

längen, um gute Resultate zu erhalten, stets die beiden äufsersten Wellen nicht mit in Berücksichtigung ziehen darf, so erhielte man zur schliefslichen Berechnung nur eine sehr kleine Anzahl von bestimmenden Stücken.

Die numerischen Resultate meiner Beobachtungen stelle ich in folgender Tabelle zusammen:

Tabelle VI.

Zusammenstellung der Resultate.

No.	Dimensionen d. Stabes		Zustand des Stabes	
	Länge	Durchm.	Federhart	Weich
I.	859mm	14.6mm	$\alpha_1' = \begin{cases} 0{,}297 \\ 0{,}295 \end{cases}$	$\alpha_1'' = 0{,}302$
II.	886	20,0	$\alpha_2' = 0{,}296$	$\alpha_2'' = 0{,}302$
III.	1000	14,9	$\alpha_3' = 0{,}296$	—
IV.	640	17,6	—	$\alpha_4'' = 0{,}306$
		Im Mittel	$\alpha' = 0{,}296$	$\alpha'' = 0{,}303$
				$\alpha'' - \alpha' = 0{,}007.$

Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit den von den HH. Kirchhoff und Okatow gefundenen Zahlen für Stricknadelstäbchen, hingegen sind sie wesentlich kleiner als die Zahlen, die Hr. Okatow für den englischen runden Stahl angiebt. Was hingegen den Unterschied zwischen den Zuständen des Stahles anbetrifft, so tritt ganz evident hervor, dafs für den federharten Zustand die Zahlen etwas kleiner sind, als für den weichen Zustand; hierin stimmen die Resultate wenigstens qualitativ mit denjenigen Okatow's. Ein wesentlicher Unterschied der Werthe des Verhältnisses der Quercontraction zur Längendilatation ist bei den hier untersuchten Stäben bei verschiedenen Dimensionen nicht ersichtlich; Hr. Okatow findet ebenfalls so kleine Differenzen für die verschiedenen Dimensionen, dafs sie bei meinen Beobachtungen vollständig in die Fehlergränze fallen würden.

Es ist immerhin sehr bemerkenswerth, dafs so viel gröfsere Dimensionen der Stäbe, wie die hier benutzten gegenüber denjenigen Kirchhoff's und Okatow's sind,

Digitized by Google

doch noch annähernd dieselben Resultate liefern, und zwar auf eine ganz verschiedene Methode.

Die hier beschriebene Methode ist überhaupt zu Messungen in dieser Hinsicht sehr geeignet und liefert bei einiger Uebung so genaue Resultate, wie man kaum vermuthet.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation ist bei Stahlstäben im federharten und weichen Zustand in den Gränzen der Beobachtungsfehler unabhängig von den Dimensionen der Stäbe; wenigstens bei den hier untersuchten Dimensionen.

2) Der Werth von α ist für weichen Stahl etwas gröfser, als für federharten.

3) Es ist ohne Einflufs auf das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation, ob man den ersten oder zweiten Ton des Stabes zu dessen Bestimmung benutzt.

VIII. *Ueber die Compensation eines optischen Ganguntersch iedes; von J. L. Sirks.*

Hat von zwei nachher interferirenden Lichtstrahlen durch irgendwelche Ursache der eine gegen den andern eine Verzögerung erlitten, so ist es bekanntlich im Allgemeinen mögsich diese Verzögerung auf verschiedene Wege zu compenliren; es geschieht dann die Interferenz als ob weder die eine noch die andere verzögernde Wirkung stattgefunden hätte. Es sind hierbei hauptsächlich zwei Fälle zu unterscheiden: 1) der voraneilende Strahl wird als Ganzes durch ein beliebiges Medium auf seinem Wege verzögert, es sey nun ohne Bezug auf Polarisation, wie bei den verschiedenen Compensatoren des Jamin'schen Interferenz-Apparats, oder im polarisirten Lichte, wie wenn im Polarisations-

Digitized by Google

Apparate zwei Krystalle antagonistisch zusammengestellt worden, und beim Saccharimeter; 2) es werden beide Lichtbündel jedes für sich abermals in zwei verschiedene Bündel (oder Schwingungen) zerlegt, damit von den vier resultirenden Bündeln zwei zur Interferenz gelangen, die zwei übrigen aber unabhängig ihren Weg verfolgen, oder doch weiter nicht in Betracht gezogen werden; dieſs ist z. B. der Fall, wenn man, die Hälfte der Pupille mit einem passenden Glimmerblättchen verdeckend, nach zwei Glastafeln hinblickt, zwischen denen Newton'schen Ringe oder Fransen höherer Ordnung erzeugt worden, und bei anderen verwandten Erscheinungen.

So lange man bei diesen Versuchen einfarbiges Licht anwendet, ist die Deutung der Erscheinungen sehr einfach: es soll, damit die Compensation eine vollkommene sey, die Verzögerung V für die beiden interferirenden Strahlen eine gleiche seyn, insofern dieses V in Wellenlängen ausgedrückt einen Bruchtheil einer λ ausmacht; die Zahl der ganzen Wellenlängen hat auf die Erscheinung gar keinen Einfluſs.

Sobald aber weiſses Licht (im Folgenden auch wohl das Licht einer guten Gasflamme) angewandt wird, ist das Sachverhältniſs weniger klar: man sieht einerseits, daſs z. B. eine Kalkspathplatte senkrecht zur Axe, zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen mit einer Gypsplatte combinirt, in zwei einander gegenüberstehenden Quadranten farbige Viertelkreise zeigt, mit schwarzer centraler Franse, wobei der Gangunterschied in der Kalkspathplatte in der Richtung dieser Kreise scheinbar vollkommen gleich und entgegengesetzt ist demjenigen, den die Gypsplatte an und für sich erzeugt. Andrerseits scheint die Beobachtung zu ergeben, daſs es unmöglich sey, die Rotation gewisser Flüssigkeiten mittelst einer Quarzplatte zu neutralisiren. Es möchte wohl hin und wieder die Meinung plausibel erscheinen, es liefere eine schwarze (oder weiſse) Interferenzfranse den Beweis, daſs die zwei entgegengesetzten Gangunterschiede einander vollkommen gleich seyen, wo nicht für das ganze Spectrum, doch wenigstens für irgend eine Farbe im centralen Theile

Digitized by Google

des Spectrums, etwa für die sogenannte »mittlere Wellenlänge des weifsen Lichtes«; es sey andrerseits das Ausbleiben der achromatischen Compensation dahin zu deuten, dafs die Dispersion in den beiden contrastirenden Medien verschiedene Gesetze befolge. Eine solche Meinung aber wäre grundfalsch. Erstens kann beim jetzigen Standpunkt unserer Kenntnifs von der Beziehung zwischen Molecular-Structur und Brechung kaum die Rede seyn von verschiedenen Gesetzen: das Gesetz mag wohl überall ein gleiches seyn; die Verschiedenheit der Constanten kann immerhin einen grofsen Einflufs auf die Art der Dispersion ausüben. Zweitens nimmt man bei genauer Prüfung alsbald gewahr, dafs eine achromatische Compensation auch unter ganz anderen Umständen auftreten kann, als unter dem oben genannten.

Zuerst untersuche ich den Fall, dafs eine doppelt brechende Krystallplatte im Polarisations-Apparate mit einer Gypsplatte combinirt werde und zwar immer bei gekreuztem Zerleger und Polarisator. Eine Boraxplatte von beinahe 3,0^{mm} Dicke, senkrecht zur Mittellinie geschnitten, giebt im Azimuth von 45° beim Natriumlichte zwischen der Mittellinie und einer optischen Axe 15 helle Curven; der Gangunterschied V' beträgt also in der Mitte zwischen den O-Axen genau 15,0 λ_D. Es wird nun an dieser Stelle im weifsen Licht eine Compensations-Lemniscate hervorgerufen, sobald mit der Boraxplatte in gekreuzter Lage eine Gypsplatte combinirt wird, die für sich einen Gangunterschied V nicht von 15, sondern von 10,0 λ_D erzeugt; desgleichen braucht man zur Compensation einer Boraxplatte von 29 λ_D eine Gypsplatte von 19,5 λ_D. Kurz, hat man mittels eines Gypskeils oder einer Reihe von Gypsplatten die Dicke des compensirenden Gypses ermittelt, so mufs der für diese Dicke im Gypse gültige Gangunterschied V_D mit einem Coëfficient $K =$ ungefähr 1,50 multiplicirt werden, damit man das V'_D der dadurch compensirten Boraxplatte erhalte.

Es kann aber K unter Umständen selbst negativ werden; dieſs ist z. B. der Fall beim kohlensauren Bleioxyd. Eine

Digitized by Google

Platte von etwa $2\frac{1}{2}^{mm}$, ebenfalls senkrecht zur Mittellinie, gab in dieser Richtung $V' = 7{,}5\ \lambda_D$; zur möglichst vollständigen, jedoch nicht vollkommenen Compensation war eine Gypsplatte erforderlich von $V = 2{,}5\ \lambda_D$; diese mufste aber mit dem kohlensauren Bleioxyd nicht so combinirt werden, dafs die in diesem beschleunigte Schwingung des gelben Strahls nunmehr verzögert wurde, sondern in einem um 90° davon verschiedenen Azimuth, so dafs die Compensation hier stattfindet bei Addition der beiden V, oder auch das V des Gypses mufste negativ genommen werden. $K = \frac{V'}{V}$ ist hier mithin $= -3{,}0$. Andere Krystalle, alle in der obenbesagten Richtung geschnitten, ergaben in der Richtung der Mittellinie für K folgende Werthe: schwefelsaure Magnesia + 1,03; schwefelsaures Zink + 1,06; Arragonit + 0,86; Salpeter + 0,45; ein Topas ergab + 1,26; eine dünne zweiaxige Glimmerplatte + 1,2.

Die, wie ich glaube, richtige Deutung dieser und verwandter Erscheinungen ergab sich bald nachdem die Gangunterschiede der betreffenden Krystalle auch für andere Strahlen als für D bestimmt wurden. Die Krystallplatten wurden im Azimuth 45° in gehöriger Stellung am Ocularende eines ziemlich starken Spectroskops befestigt, und zwar gerade an der Stelle des Ramsden'schen Kreises: selbst sehr kleine Krystalle leisten bei dieser Stellung das Erforderliche. Das Licht war bei der Brechung an den vier Prismenflächen meistens genügend polarisirt; sonst wurde vor der Collimatorspalte ein Nicol'sches Prisma aufgestellt.

Endlich diente als Zerleger eine Turmalinplatte, oder, bei Beobachtungen in den rothen und violetten Theilen des Spectrums, eine sehr kleine Säule von dünnen Glasplättchen, möglichst eng an den Krystall angeschlossen. So sieht man in jedem Theile des Spectrums, das an einem die Richtung der Mittellinie bezeichnenden Fadenkreuze im Ocular vorbeigeführt wird, die Lemniscaten ganz scharf schwarz auf farbigem Grunde, und man kann für jede Fraunhofer'sche Linie den Gangunterschied bis auf 0,1 λ

Digitized by Google

genau abschätzen. Ist der Axen-Winkel nicht grofs, so hat man beständig beide Pole im Gesicht; beim kohlensauren Bleioxyd sieht man sie im blauen Lichte einander näher rücken, bis sie (bei 15° C.) an der Stelle, wo $\lambda = 0{,}000413^{mm}$ ist, sich begegnen, und, wie bekannt, weiterhin im violetten Lichte wieder aus einander gehen, in einer gegen die frühere rechtwinkligen Ebene. Gebraucht man ein nicht sehr gedehntes Spectrum, so kann man hier den sonderbaren Anblick einer scheinbar dreiaxigen Platte mit sehr verschrobenen isochromatischen Curven haben. Die Partien bei den Linien *A* und *H* lassen sich sehr gut beobachten, wenn das Sonnenlicht mittelst einer Sammellinse von etwa 300^{mm} Brennweite auf die Collimatorspalte concentrirt wird und die gelben und grünen Strahlen durch ein blaues Glas absorbirt werden; aufserdem darf kein fremdes Licht von den Seiten her in das Auge eindringen.

An erster Stelle theile ich die Resultate der Beobachtung mit für den *Gyps*, der sich als allgemeiner Compensator durch seine vorzügliche Spaltbarkeit sehr empfiehlt, so dafs es ein leichtes ist, sich eine ganze Reihe solcher Platten von verschiedener Dicke nebst einer keilförmigen Platte zu verschaffen; letztere wird am besten so graduirt, dafs man sie auf den horizontalen Spiegel des Nörremberg'schen Apparates legt und auf dem Keile die Stellen merkt, wo hier im Natriumlichte die schwarzen Streifen erscheinen, wo also das *V* genau ganze oder halbe λ_D erreicht; mittelst dieses Keiles bestimmt man erst die dünneren Platten und schreitet allmählig zu den dickeren fort. Will man aber V_D bis auf 0,1 λ genau kennen, so ist nothwendig immer aufser dem weifsen Lichte auch eine Natriumflamme zu verwenden.

Der einzige Uebelstand beim Gypse ist der Einflufs der Temperatur: bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur verringert sich *V* für jeden Grad C. Zunahme um ungefähr $\frac{1}{744}$, was also bei einigermaafsen dicken Platten schon in Betracht gezogen werden mufs. Die dickste der von mir gebrauchten Platten, von $7{,}98^{mm}$ Dicke, gab für 15° C. bei wiederholten Messungen:

Digitized by Google

Fraunhofer'sche Linie		V	$n' - n'''$	Aeq. Reihe $y_N = \frac{V_N}{V_D}$
A	$\lambda = 0{,}000\,7609^{mm}$	94,25 λ	0,00 899	$y_A = 0{,}754$
B	6874	105,5	909	$y_B = 0{,}844$
C	6565	111,0	913	0,888
D	5895	125,0	923	1,000
b	5186	143,7	934	1,150
F	4864	154,2	940	1,234
37	V. d. Willigen 4386	172,8	950	1,382
H_1	3971	193,0	961	$y_{H_1} = 1{,}544$

Die λ sind in Millimetern nach Van der Willigen; in der dritten Spalte sind die $n' - n'''$ angegeben, wie sie sich aus der bekannten Dicke λ und V berechnen mittelst $n' - n''' = \frac{V \cdot \lambda}{\text{Dicke}}$; in der vierten eine Reihe Zahlen $y_N = \frac{V_N}{V_D}$, die ich die Aequivalentzahlen nennen möchte, indem sie angeben, wie viel λ der Gangunterschied für eine beliebige Lichtart beträgt bei einer solchen Dicke des Krystalls, dafs $V_D = 1\,\lambda$ sey; es läfst sich dann weiter für jeden Krystall und überhaupt für alle Fälle, wo es sich um Gangunterschiede handelt, eine derartige Reihe bilden.

Am bequemsten läfst sich nun das fragliche Gesetz der Compensation am *Bittersalze* erörtern. Eine Platte von $3{,}24^{mm}$ senkrecht zur Mittellinie zeigte im Spectroskope folgende Gangunterschiede:

	B	C	D	b	F	37	H_1
$V' =$	25,9	27,2	30,5	34,9	37,4	41,8	46,5

Hieraus ergiebt sich die Reihe der Aequivalente:

$y' =$	0,849	0,892	1,000	1,144	1,226	1,371	1,525.

Genaue Compensation gab eine mit ihr gekreuzte Gypsplatte von 29,5 λ_D, für welche sich aus der oben gegebenen Aequivalent-Reihe berechnet:

$V =$	24,9	26,2	29,5	33,9	36,4	40,8	45,5

Digitized by Google

und es blieb nach dem Durchgange des Lichts durch beide Platten für das ganze Spectrum ein Gangunterschied $V' - V = 1\lambda$ genau; und man sah im Polariskope die centrale Stelle ganz schwarz, während sich nach beiden Seiten hin farbige Lemniscaten zeigten.

Ein Gyps von 30,5 λ, also für gelbes Licht der Bittersalzplatte genau gleich, hätte gegeben

$$V = 25{,}7 \quad 27{,}1 \quad 30{,}5 \quad 35{,}1 \quad 37{,}6 \quad 42{,}1 \quad 47{,}1,$$

und es blieben dann bei Kreuzung die Gangunterschiede

$$V_1 - V = +0{,}2 \quad +0{,}1 \quad 0{,}0 \quad -0{,}2 \quad -0{,}2 \quad -0{,}3 \quad -0{,}6,$$

so dafs man im Polarisator nicht Schwarz erhielte, sondern die dunkele Farbe, die sich bei reflectirten Newton'schen Ringen zeigt an der Stelle, wo der doppelte Abstand der Platten 0,00059^{mm} beträgt. Die Compensation wäre dann also in der Richtung der Mittellinie nicht vollkommen, sondern zeigte sich in einer weiter von den Polen entfernten Lemniscate. Die Relation $\frac{V'_D}{V_D}$ aber, d. h. $\frac{30{,}5}{29{,}5}$ ergiebt den Coëfficienten $K = 1{,}034$.

Für dünnere Bittersalzplatten wird nun bei gehöriger Compensation das restirende $V' - V$ immer kleiner als 1λ: bei diesen ist es also nicht möglich den centralen Theil der Figur vollkommen schwarz zu erhalten; so lange jedoch V'_D nicht zu viel von 30,5 verschieden ist, z. B. bis 26, bleibt diefs wenigstens annähernd der Fall, und andrerseits für etwas dickere Platten etwa bis 35 λ. Alle Platten also, für welche V'_D 26 bis 35 λ beträgt, können genügend neutralisirt werden mittelst Gypsplatten von 25 bis 34 λ_D.

Bei einer Dicke von 1,62, also der Hälfte der vorigen, wird

$$V' = 12{,}9 \quad 13{,}6 \quad 15{,}2 \quad 17{,}4 \quad 18{,}7 \quad 20{,}9 \quad 23{,}2$$
$$V = 12{,}4 \quad 13{,}1 \quad 14{,}7 \quad 16{,}9 \quad 18{,}2 \quad 20{,}4 \quad 22{,}7$$

also $V' - V$ überall eine halbe Wellenlänge, und die centrale Stelle erscheint ganz weifs. Diese Erscheinung erstreckt sich dann wiederum auf Platten von $V'_D = 11$ bis

Digitized by Google

$20\,\lambda$; von $V'_D = 5$ bis 0 ist die Compensation wieder schwarz.

Für solche Dicken aber, wo $V' - V$ ungefähr $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $1\frac{1}{4}\lambda$ usw. ist, wird eine genügende Compensation unmöglich: zwar beträgt $V' - V$ für alle Farben denselben Bruchtheil einer Wellenlänge, und ist mithin die resultirende Farbe weifs, aber von geringer Intensität: die sich in der Mittellinie kreuzende Lemniscate zeigt sich also in Vergleichung mit den angränzenden Partien grau, und es geht ihr der Charakter einer centralen Compensations-Franse ab. Fassen wir nun das Gesagte zusammen, so ergiebt sich:

Dicke der Bittersalzplatte in Millim.	V' der Bittersalzplatte in λ_D	V_D des compensirend. Gypses in λ_D	$V' - V$ für alle Farben	Compensations-Farbe
0 bis 0,5	0 bis 5	0 bis 5	0	schwarz
1,2 „ 2,1	11 „ 20	$10\frac{1}{2}$ „ $19\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\lambda$	weifs
2,8 „ 3,7	26 „ 35	25 „ 34	$1\,\lambda$	schwarz
4,4 „ 5,3	41 „ 50	$39\frac{1}{2}$ „ $48\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}\lambda$	weifs
6,1 „ 6,9	57 „ 65	55 „ 63	$2\,\lambda$	schwarz usw.

Beim *schwefelsauren Zink* ist die Compensation in der Richtung der Mittellinie fast gleich vollkommen. Ein Plättchen von 3,52^{mm} wurde weifs compensirt mittelst einer Gypsplatte von $23{,}5\,\lambda_D$, und es waren

	B	*C*	*D*	*b*	*F*	37	H_1
$V' =$	21,3	22,4	25,0	28,5	30,5	34,1	38,0
$V =$	19,8	20,9	23,5	27,0	29,0	32,5	36,3
$V' - V =$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,7

also bis in tiefes Blau genau $1{,}5\,\lambda$ restirender Gangunterschied. Hiermit übereinstimmend ist

$16{,}7\,\lambda_D$ schw. Zink $= 15{,}7\,\lambda_D$ Gyps; schwarz
8,3 „ 7,8 „ weifs.

Weniger fügsam zeigt sich der *Borax*. Eine Platte von etwa 5,7^{mm} ergab im Spectroskop:

$V' =$ 25,6 26,6 29,0 31,9 33,25 35,2 36,45

also die Aequivalent-Reihe

Digitized by Google

$y =$ 0,883 0,917 1,000 1,100 1,147 1,214 1,257

die von denjenigen des Gypses schon sehr verschieden ist: bei Boraxplatten von dieser Dicke ist denn auch eine gehörige Compensation nicht recht möglich. Für eine Platte aber von 3mm oder 15 λ_D war sie schon ziemlich vollständig mit 10,0 Gyps. Es ist dann

	B	*C*	*D*	*b*	*F*	37	H_1
$V' =$	13,2	13,8	15,0	16,5	17,2	18,2	18,9
$V =$	8,4	8,9	10,0	11,5	12;3	13,8	15,4
$V' - V =$	4,8	4,9	5,0	5,0	4,9	4,4	3,5

und im Polariskop werden die mittleren Strahlen, etwa *C* bis *F*, fast vollständig ausgelöscht; die übrigbleibende Partie, *F* bis H_1, giebt anstatt Schwarz eine dunkelblaue Farbe, die jedoch insofern als centrale Compensations-Franse erkannt wird, dafs man zur Seite, sowohl nach den Polen hin als nach aufsen, gleiche Farben in entgegengesetzter Ordnung einander folgen sieht. Ein Gyps aber von 15,0 λ_D mit diesem Borax combinirt, zeigt zwar eine Compensations-Lemniscate, die sich jedoch in der Ebene der mittleren Elasticitätsaxe um mehrere Grade von der Mittellinie entfernt, an einer Stelle, wo das V' im Krystalle schon etwa 20 λ_D beträgt. Für geringere Dicken als 3mm wird die Compensation vollständiger und man hat die Reihe:

Dicke der Boraxplatte in Millm.	V'_D der Boraxplatte in λ_D	V_D des comp. Gypses in λ_D	$V' - V$ für *C* bis *F*	Compensationsfarbe
etwa 3mm	15	10	5	blau
2,7	13,5	9	4,5	hellgelb
2,4	12	8	4	dunkelblau
. .	. .	. .	. .	. . . .
1,2	6	4	2	blauschwarz
0,9	4,5	3	1,5	weifs
0,6	3	2	1	schwarz
0,3	1,5	1	0,5	weifs

$$K = \frac{V'_D}{V_D} = 1{,}50.$$

Digitized by Google

Eine *Salpeterplatte* von 13,1^{mm} ergab bei 15° C.:

Fraunh. Linie	V'	$n' - n''$	Aequiv.-Reihe	Comp. Gyps V.	$V_1 - V$
A	5,2	0,000 303	0,58	15,1	— 9,9
B	6,4	336	0,71	16,9	—10,5
C	7,0	351	0,78	17,8	—10,8
D	9,0	406	1,00	20,0	—11,0
b	12,2	483	1,36	23,0	—10,8
F	14,4	535	1,60	24,7	—10,3
37	19,2	643	2,13	27,65	— 8,45
H_1	26,0	789	2,89	30,9	— 4,9
H_2	26,7	804	2,97	?	?

$V' - V$ ändert sich hier fortwährend; jedoch findet bei *D* ein Maximum statt (das Zeichen — thut nichts zur Sache), so dafs gerade im hellsten Theile des Spectrums der restirende Gangunterschied als constant $= 11{,}0\,\lambda$ angesehen werden darf. Selbstverständlich war die Compensations-Farbe nicht ganz schwarz; es gab aber keine Gypsplatte, die eine vollständigere Compensation erwirkte. $K = \frac{9}{20} = 0{,}45$.

Ein Plättchen *kohlensaures Bleioxyd*, dessen Dicke (etwa 2,5^{mm}) nicht bestimmt werden konnte, da es zwischen Glasplatten eingekittet war, gab:

	B	*C*	*D*	*b*	*F*	37	H_1
$V' =$	7,6	7,6	7,5	6,8	5,9	2,9	— 3,2
Aeq. Reihe $y' =$	1,01	1,01	1,00	0,91	0,79	0,39	— 0,43

Die am besten compensirende Gypsplatte war von $2{,}5\,\lambda_D$, mufste jedoch, wie oben gesagt ist, nicht in gekreuzter, sondern in paralleler Stellung angewandt werden; es war also:

$V =$	— 2,1	— 2,2	— 2,5	— 2,9	— 3,1	— 3,5	— 3,8
$V' - V =$	9,7	9,8	10,0	9,7	9,0	6,4	0,7

Die Compensation bewirkt auch hier nur dieses, dafs in der Gegend von *D* das restirende $V' - V$ ein Maximum erreicht, und daselbst als constant angesehen werden darf; sie war wiederum ziemlich unvollkommen, was sich jedoch

Digitized by Google

bei Lampenlicht nicht so fühlbar macht als bei Tageslicht, wohl darum, dafs in diesem die blauen Strahlen sich mehr geltend machen. K war $\frac{7,5}{-2,5} = -3,0$.

Eine Platte *Arragonit* von $0,82^{mm}$ gab:

	A	*B*	*C*	*D*	*b*	*F*	37	*H*
$V' =$	4,6	5,2	5,5	6,3	7,4	8,0	9,25	10,65
Aeq. $y' =$	0,73	0,82	0,87	1,00	1,17	1,27	1,47	1,69
$V =$	5,5	6,2	6,5	7,3	8,4	9,0	10,1	11, 3
$V - V' =$	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,85	0,65

Die Compensations-Farbe war dunkelblau, fast schwarz;

$K = \frac{6,3}{7,3} = 0,86$.

Es bleibt noch übrig den Coëfficienten K näher zu erörtern; die vorhergehende Untersuchung hat, wie ich glaube, genügend ergeben, dafs es sich in Wahrheit immer nur darum handelt, den Gangunterschied des Krystalls zu *achromatisiren*, d. h. zu erwirken, dafs dieser im centralen Theile des Spectrums, etwa von *C* bis *F*, zu einer möglichst constanten Zahl Wellenlängen zurückgeführt werde; wir müssen also demselben Wege folgen wie beim Achromatisiren der Prismen: es soll die Dicke der Gypsplatte so bestimmt werden, dafs in beiden Krystallen die Dispersion des Gangunterschiedes eine gleiche sey; es soll also das Verhältnifs der Gangunterschiede für die Mitte des Spectrums in den zwei Krystallen dem Verhältnisse der Dispersions-Vermögen umgekehrt proportional seyn, also $K = \frac{V'}{V} = \frac{P}{P'}$, wo P und P' die Dispersionen bei der doppelten Brechung des Gypses und des Krystalls bezeichnen mögen. Als Einheit dieser Dispersions Zahlen nehme ich diejenige des leeren Raums oder der Luft, was für unsern Zweck keinen Unterschied macht) wie man sie erhält, wo auf geometrischem Wege ein Gangunterschied entsteht, dessen absolute Länge für alle Farben dieselbe ist, z. B. bei den Fresnel'schen Spiegeln, oder den Newton'schen Ringen. Für diesen Fall

Digitized by Google

berechnet sich die Reihe der Aequivalent-Zahlen ganz einfach mittelst der Formel $y_N = \frac{\lambda_D}{\lambda_N}$ wie folgt.

	A	*B*	*C*	*D*	*b*	*F*	37	*H*,
$y =$	0,7748	0,8576	0,8980	1	1,1368	1,2121	1,3442	1,4846

An einer Stelle also der Newton'schen Ringe, wo der Gangunterschied (die $\frac{\lambda}{2}$ der Reflexion nicht mitgerechnet) genau $10\,\lambda_D$ beträgt, ist $V_A = 7{,}75\,\lambda$, $V_H = 14{,}85\,\lambda$.

Nun kann aber eine Vergleichung dieser Reihe mit der Aequivalent-Reihe eines Krystalls auf verschiedene Weisen stattfinden, und es wird, jenachdem man dabei diese oder jene Partien des Spectrums in Betracht zieht, die Zahl P' einen etwas verschiedenen Werth bekommen.

Nimmt man z. B. beim Gyps

$$P = \frac{(y_H - y_A) \text{ im Gyps}}{(y_H - y_A) \text{ im leeren Raume}},$$

so kommt

$$P = \frac{0{,}790}{0{,}710} = 1{,}113;$$

es wird dagegen

$$P = \frac{y_F - y_C \text{ im Gyps}}{y_F - y_C \text{ im l. R.}} = \frac{0{,}346}{0{,}314} = 1{,}102.$$

Im Allgemeinen ist hier wohl das beste, nur den mittleren Theil des Spectrums *C* bis *F* in Betracht zu ziehen und zu setzen:

$$P' = \frac{y'_F + y'_b - y'_D - y'_C \text{ im Krystall}}{y_F + y_b - y_D - y_C \text{ in der Luft}}.$$

Für den Gyps wäre dann $P = \frac{0{,}496}{0{,}4509} = 1{,}100$; ich ziehe es jedoch vor dafür $P = 1{,}098$ zu nehmen, eine Zahl, die sich aus sehr genauen, nachher zu beschreibenden Versuchen ergeben hat.

Für jeden andern Krystall wird nun

$$P' = \frac{y'_F + y'_b - y'_D - y'_C}{0{,}4509},$$

und wir erhalten:

Digitized by Google

	P'	$K = \frac{P}{P'}$ berechnet	$K = \frac{P}{P'}$ oben gefunden
Bittersalz	$\frac{0,478}{0,4509} = -1,061$	$\frac{1,098}{1,061} = 1,035$	1,034
Schwefels. Zink	$\frac{0,464}{0,4509} = 1,029$	$\frac{1,098}{1,029} = 1,062$	1,064
Borax	$\frac{0,330}{0,4509} = 0,732$	$\frac{1,098}{0,732} = 1,500$	1,50
Salpeter	$\frac{1,177}{0,4509} = 2,61$	$\frac{1,098}{2,61} = 0,423$	0,45
Kohlens. Bleioxyd	$\frac{-0,31}{0,4509} = -0,69$	$\frac{1,098}{-0,69} = -1,59$	−3,0
Arragonit	$\frac{0,57}{0,4509} = 1,27$	$\frac{1,098}{1,27} = 0,86$	0,86

Es darf die Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten K eine genügende genannt werden, ausgenommen beim kohlensauren Bleioxyd; hier müssen nur die rothen, gelben und ein Theil der grünen Strahlen in Betracht gezogen werden: $P' = \frac{y'_C - y'_B}{y_C - y_B}$ wird dann schon $\frac{-0,10}{0,279} = -0,37$ und $K = \frac{1,098}{-0,37} = -3,0$, wie es die Beobachtung ergab. Das kohlensaure Bleioxyd weicht aber von der gewöhnlichen Dispersion ab, wie es wohl bei wenigen Krystallen der Fall ist.

Den *Kalkspath* experimentell zu untersuchen, fehlte mir die Gelegenheit: die dazu benöthigten sehr dünnen Plättchen standen mir nicht zu Gebot. Es lassen sich indessen z. B. für einen senkrecht einfallenden Strahl, der ein durch Spaltung erhaltenes Rhomboëder durchläuft, die Gangunterschiede und die Aequivalent-Reihe berechnen; so findet sich $y'_B = 0,8414$, $y'_D = 1$, $y'_F = 1,2507$ und $y'_F - y'_B = 0,4093$. Im leeren Raum ist dieses 0,3545, also P' beiläufig $= \frac{0,4093}{0,3545} = 1,155$ und $K = \frac{1,098}{1,155} = 0,951$ d. h. nahezu 19 λ_D im Spath, compensirt durch 20 λ_D im Gyps, was sich sehr gut

Digitized by Google

verträgt mit einer Beobachtung, angestellt an einem Kalkspathsplitter, der in zwei Richtungen, im Hauptschnitte an jeder Seite der Senkrechten, durch einen Gyps von 21 λ_D schwarz, durch einen solchen von 31 λ_D aber weifs compensirt wurde: man hat nämlich nach obigem K sehr nahezu: 21 im Gyps = 20 im Spath, und 31 im Gyps = 29,5 im Spath.

Zum Schlusse erwähne ich noch der Resultate einer Beobachtung, eigentlich das Mittel aus mehreren Beobachtungen, angestellt mit einer *Bergkrystallplatte* parallel der Axe. Die Dicke war 3,364^{mm}; die Temperatur 22° C.

Fraunhofer'sche Linie	V' in λ	$n_e - n_o$	Aequivalent-Reihe	$n_e - n_o$ nach V. d. Willigen
A	39,68	0,00900	0,760	0,00392
B	44,23	904	0,847	901
C	46,47	907	0,890	900
D	52,22	915	1	910
b	60,10	927	1,151	920
F	64,58	934	1,237	929
37 V. d. W.	72,67	947	1,392	
H_1	81,58	963	1,562	960
H_2	82,52	966	1,580	

In der fünften Spalte sind die $n_e - n_o$ beigefügt, wie sie sich ergeben aus V. d. Willigen's Messungen von n_e und n_o bei 23,8° C. (*Archives de Teyler* 1869); die von mir erhaltenen Werthe sind im Mittel um 0,00005 gröfser; übrigens ist die Uebereinstimmung sehr genügend. Aus der Aequivalent-Reihe ergiebt sich $y'_F + y'_b - y'_D - y'_C = 0{,}498$, $P' = \frac{0{,}498}{0{,}4509} = 1{,}104$ und $K = \frac{1{,}098}{1{,}104} = 0{,}995$. Die Dispersion bei der doppelten Brechung ist also beim Gyps und beim Bergkrystall vollkommen gleich und es kann in allen den oben beschriebenen Experimenten statt einer Gypsplatte ohne merklichen Fehler eine Quarzplatte von gleichem Gangunterschiede verwendet werden.

Digitized by Google

Das Resultat des Vorhergehenden ist nun dieses: Im Allgemeinen ist es möglich den Gangunterschied V' einer hinlänglich dünnen Krystallplatte durch denjenigen V einer Gyps- (oder Bergkrystall-) Platte zu achromatisiren: dazu ist nur nothwendig, dafs zwischen den beiden V' und V für das Natriumlicht ein festes Verhältnifs K bestehe, das von der Natur des Krystalls und von der Richtung der Strahlen in diesem abhängt. Damit dieses Achromatisiren einem wirklichen Compensiren *scheinbar* vollkommen gleich werde, mufs aufserdem $V' - V$ für den mittleren Theil des Spectrums genau irgend eine positive oder negative Zahl ganzer oder halber Wellenlängen betragen; im ersten Falle entsteht im Polarisations-Apparate Schwarz, im zweiten Weifs. Der Coëfficient K giebt das Verhältnifs der Dispersionen der zwei einander compensirenden Platten, und kann wahrscheinlich jeden beliebigen Werth erlangen: selbst einen negativen, falls die Zahlen y' der Aequivalent-Reihe für den betreffenden Krystall gegen das Violett hin kleiner werden.

Die übrigen früher aufgezählten Arten der Compensation in einem folgenden Hefte.

Groningen, im Mai 1870.

IX. *Erwiderung an Hrn. Most;* *von L. Boltzmann.*

Hr. Most wirft mir zuerst vor, ich hätte die Fälle, in denen $\frac{dg}{dx}$ oder $\frac{dg}{dy}$ singuläre Werthe haben, nicht berücksichtigt. Es wäre diefs jedenfalls nur eine Ungenauigkeit der Stilisirung, die die Richtigkeit meiner Einwürfe nicht im Mindesten alterirt. Denn dieselben bleiben vollkommen aufrecht, wenn man in meinem Aufsatze nach den Worten:

Digitized by Google

»Indem Hr. Most voraussetzt, dafs die Curve CC' eine in sich geschlossene sey, hat er also bereits die Annahme gemacht, $\frac{dQ}{T}$ sey ein vollständiges Differential« noch beifügt: »einer eindeutigen Function der den Zustand des Körpers bestimmenden Variabeln.« In der That involvirt ja die Annahme, dafs jeder Kreisprocefs durch eine geschlossene Curve repräsentirt sey, nicht blofs die Voraussetzung, dafs die als Abscissendifferential aufgetragene Gröfse $\frac{dQ}{T}$ ein vollständiges Differential, sondern auch, dafs sie das vollständige Differential einer eindeutigen Function des Zustandes des Körpers sey. Da sich nun der Leser diesen Zusatz leicht selbst ergänzt, so wäre es bei der Kürze meiner Note wohl zu entschuldigen gewesen, dafs ich von den Ausnahmsfällen, wo Discontinuitäten und Mehrdeutigkeiten eintreten, absah. Zum Ueberflusse ist jedoch der Fall, den Hr. Most des Weitläufigen discutirt, und dessen Nichtberücksichtigung er mir hauptsächlich zum Vorwurfe macht, aus physikalischen Gründen gar nicht möglich; nämlich, dafs das Integrale $\int \frac{dQ}{T}$ über gewisse um den Punkte a, b, c... beschriebene unendlich kleine Schlufscurven genommen, von Null verschieden ausfällt. Jede beliebige unendlich kleine Curve stellt uns ja eine unendlich kleine Zustandsänderung des Körpers dar. Nun ist aber leicht einzusehen, dafs, wenn das Integrale $\int \frac{dQ}{T}$, über eine unendlich kleine Curve genommen, einen endlichen Werth besitzen soll, jedenfalls auch das Integrale $\int dQ$, über gewisse Theile jener unendlich kleinen Curve erstreckt, endlich seyn müfste, dafs also zu einer unendlich kleinen Zustandsänderung des Körpers, d. h. zu einer solchen, wobei sich beide den Zustand des Körpers bestimmenden Variabeln nur unendlich wenig ändern, eine endliche Wärmezufuhr gehören müfste. Diefs ist aber durchaus undenkbar. Besonders anschaulich wird hiefür der Beweis, wenn man die Temperatur T und das Vo-

Digitized by Google

lum v als Coordinaten wählt. Da die Curve, über welche integrirt wird, unendlich klein seyn soll, so ändert sich T im Verlauf der ganzen Integration unendlich wenig; es kann daher der Factor $\frac{1}{T}$ vor das Integralzeichen geschrieben und $\int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int dQ$ gesetzt werden. Damit also das erstere Integral endlich wäre, müfste $\int dQ$ über dieselbe Curve integrirt, endlich ausfallen. (Der Fall $T=0$ kommt nicht in Betracht, da kein Körper auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt werden kann). Nun ist aber $dQ = dJ + Apdv$, daher, weil die Curve geschlossen seyn soll: $\int dQ = A\int pdv$. Es müfste also $\int pdv$ endlich seyn. Diefs ist aber unmöglich; denn bezeichnet P den gröfsten Werth, welchen p innerhalb der Integrationsgränzen annimmt, und ist ebenso V der gröfste, ω der kleinste Werth von v innerhalb der Integrationsgränzen, so ist der absolute Werth von $\int pdv$, wenn der betreffende Punkt einmal umkreist wird, jedenfalls kleiner als $P(V-\omega)$, daher unendlich klein, weil wegen der verschwindenden Kleinheit der Integrationscurve $V-\omega$ unendlich klein ist. Somit wäre der erste Einwand des Hrn. Most erledigt, der ohne diefs nicht bestimmt war, meinen Einwurf gegen seinen Beweis des zweiten Hauptsatzes zu entkräften, sondern der lediglich, und wie mir scheint nicht einmal in glücklicher Weise, die Stilisirung desselben tadelte. Mein Einwurf ging ja dahin, dafs Hr. Most in dem Satze: »Soll nun bei irgend einem Wärmevorgange ein Kreisprocefs eintreten, d. h. sollen in stetiger Folge dieselben Zuleitungen und später dieselben Ableitungen von Wärme eintreten, so mufs die Curve zu dem Punkte C zurückkehren, d. h. eine geschlossene seyn« (dies. Ann. Bd. 136. S. 141) bereits den zweiten Hauptsatz in seinem ganzen Umfange vorausgesetzt habe. Denn es ist selbstverständlich, dafs, wenn man als Abscisse oder Ordinate Gröfsen aufträgt, welche nur vom augenblicklichen

Digitized by Google

Zustande des Körpers, nicht aber von der Art und Weise, wie er in denselben gelangte, abhängen (wie z. B. die Temperatur, den Druck oder das Volum), die Curve, welche uns einen Kreisprocefs darstellt, in sich geschlossen ist. Trägt man aber, wie es Hr. Most machte, auf eine der Coordinatenaxen $\int \frac{dQ}{T}$ auf, so hört diefs auf selbstverständlich zu seyn. Mit demselben Rechte könnte man ja auch $\int dQ$, $\int \frac{dQ}{T^2}$ oder überhaupt $\int dQ f(T, v)$ auftragen. Dafs von allen diesen Ausdrücken nur der eine $\int \frac{dQ}{T}$ für jeden umkehrbaren Kreisprocefs eine geschlossene Curve liefert, während sich in allen andern Fällen die Kreisprocesse als nicht in sich zurückkehrende Linien darstellen würden, kann nur aus dem zweiten Hauptsatze selbst wieder bewiesen werden, dessen Gültigkeit also der citirte Passus bereits voraussetzt. Hiemit ist wohl die Behauptung des Hrn. Most »das zweite Wärmegesetz sey eine theoretische allgemeine Folgerung aus der Auffassung der Wärme als Gröfse zweier Dimensionen« (soll heifsen als das Product $T \cdot \frac{dQ}{T}$) widerlegt. In seiner gegenwärtigen Abhandlung paraphrasirt nun Hr. Most seinen Beweis in ziemlich weitläufiger Weise, aber ohne dadurch die in die Augen springende *petitio principii* verdecken zu können.

Tragen wir wieder auf die Abscissenaxe etwa das Volumen v, auf die Ordinatenaxe den Druck p auf. Es sollen dem Körper der Reihe nach die unendlich kleinen Wärmemengen $q_1, q_2 \cdots q_{n-1}, q_n$ zugeführt werden, so dafs sich sein Zustand in der durch die Curve ABC Fig. 7, Taf. II[1]) dargestellten Weise verändert. Wenn nun dem Körper wieder unter genau denselben Verhältnissen, aber in umgekehrter Ordnung die Wärmemengen $q_n, q_{n-1} \cdots q_2, q_1$ entzogen werden, so dafs er wieder den Weg CBA zurück beschreibt, so ist klar, dafs er zum Schlusse wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt und dafs die ihm im Ganzen entzogene Wärmemenge gleich ist der zugeführten.

1) die dem Heft VI beigegeben ist.

Digitized by Google

Diefs findet aber nicht mehr statt, wenn der Körper auf einem andern Wege wieder in den alten Zustand zurückgeführt wird, z. B. auf dem Wege CDA. Die Wärmemenge $q'_1 + q'_2 + q'_3 \ldots$, die ihm im Ganzen hiebei entzogen werden mufs, ist im Allgemeinen nicht gleich der früher zugeführten, daher Σq mit Berücksichtigung des Zeichens für den ganzen Kreisprocefs nicht gleich Null. Dasselbe gilt natürlich auch, wenn man sämmtliche q mit was immer für einer Function der zugehörigen Temperatur und des zugehörigen Volumens $f(T, v)$ multiplicirt. Es wird wieder im Allgemeinen nicht $q_1 f(T_1, v_1) + q_2 f(T_2, v_2) \ldots$ gleich $q'_1 f(T'_1 v'_1) + q'_2 f(T'_2 v'_2) \ldots$, daher auch nicht $\Sigma q \,.\, f(T, v) = 0$ seyn. Setze ich daher $qf(T, v) = m$, so ist im Allgemeinen nicht $m_1 + m_2 \ldots = m'_1 + m'_2 \ldots$ oder $\Sigma m = 0$. Daran wird natürlich gar nichts geändert, wenn ich m in zwei Theile μ und ν zerlege, von denen μ gleich ist der zur Temperaturerhöhung verwendeten Wärme multiplicirt mit $f(T, v)$, und ν gleich der zur Arbeitsleistung verwendeten Wärme multiplicirt mit $f(T, v)$. Man kann sich daher die Sache auch nicht so vorstellen, als ob auf dem Wege ABC die Massen $m_1 + m_2 \ldots$ in den Körper eingetreten und auf dem Wege CDA die Massen $m'_1 + m'_2 \ldots$ aus demselben wieder ausgetreten wären, weil ja die Summe der eingetretenen Massen nicht gleich der Summe der ausgetretenen wäre und sich der Körper zum Schlusse doch im selben Zustande wie zu Anfang befindet. Nun[1]) wenn man für $f(T, v)$ den Ausdruck $\frac{1}{T}$ wählt, folgt aus dem zweiten Hauptsatze, dafs für jeden umkehrbaren Kreisprocefs $m_1 + m_2 \ldots = m'_1 + m'_2 \ldots$ daher $\Sigma m = 0$ ist. Jetzt kann man sich also die Sache, falls man will, so vorstellen, als ob m_1, $m_2 \ldots$ gewisse in den Körper eintretende, m'_1, $m'_2 \ldots$ aus dem Körper austretende Massen wären. Die

1) Um Hrn. Most die Mühe neuer Angriffe, die nicht zur Sache gehören, zu ersparen, bemerke ich, dafs es mir bekannt ist, dafs auch jede Function von $\int \frac{dQ}{T}$ dividirt durch T integrirender Factor ist.

Digitized by Google

Richtigkeit dieser Vorstellungsweise kann also aus dem zweiten Hauptatze bewiesen werden, nicht aber umgekehrt. Ich wüfste in der That nicht, wo in der ganzen Deduction Most's ein Beweis enthalten wäre, dafs gerade für $f(T, v) = \frac{1}{T}$ die Summe $\Sigma q f(T, v)$ verschwinde. Denn darin wird doch niemand einen Beweis erblicken wollen, dafs er $\frac{q}{T}$ erst als eine gewisse Menge absoluten Gases definirt, jetzt aber als Wärmemasse und T als ihren Bewegungszustand bezeichnet, was offenbar nur symbolisch zu verstehen ist. Denn daran denkt gewifs auch Hr. Most nicht, dafs, wenn einem Körper Wärme zugeführt wird, wirklich eine gewisse Masse mit einem gewissen Bewegungszustande in denselben eintritt, und dafs, wenn ihm dieselbe Wärmemenge bei einer höheren Temperatur zugeführt wird, wirklich eine kleinere Masse mit einem gröfseren Bewegungszustande in denselben eintrete. Bei blofs fictiven Dingen aber, wie Most's Wärmemassen, ist der Schlufs nicht erlaubt, dafs wenn der Körper in denselben Zustand zurückkehren soll, in der einen Hälfte des Processes ebenso viele eintreten müssen, als in der zweiten Hälfte unter veränderten Umständen austreten. Man könnte für die Anschauungsweise Most's etwa noch Folgendes anführen. Die Wärme Q ist eine lebendige Kraft, daher von der Dimension einer Masse multiplicirt mit einem Geschwindigkeitsquadrat, die Temperatur T ist von der Dimension eines Geschwindigkeitsquadrates, daher ist Wärme eine Masse multiplicirt mit einer Temperatur. Allein abgesehen davon, dafs die zweite Behauptung bezüglich der Dimension von T wahrscheinlich nicht einmal richtig ist, wäre damit doch nur bewiesen, dafs Q von der Dimension mT ist, aber sicher nicht, dafs bei Zufuhr der Wärme Q wirklich die Masse $\frac{Q}{T}$ mit dem Bewegungszustande T in den Körper eintritt. Und nur wenn buchstäblich Massen ein- und austreten würden, könnte man daraus, dafs der Körper in denselben Zustand zurückgekehrt ist, schliefsen, dafs ebenso viele ein- als ausgetreten seyn

Digitized by Google

müssen. Dann müfste aber auch $\Sigma m = 0$ seyn, für den nicht umkehrbaren Kreisproceſs, so gut wie für den umkehrbaren. In der That ist mir, was Hr. Most von den nicht umkehrbaren Vorgängen behauptet, daſs bei ihnen »ein Theil der positiven Wärme nicht zugeleitet, sondern durch Arbeit hervorgerufen« sey, völlig unverständlich. Denn auch bei jedem umkehrbaren Kreisprocesse wird doch Wärme durch Arbeit hervorgerufen, sobald nur irgend eine Volumverminderung unter einem gewissen Drucke statt hat, während gerade der directe Uebergang der Wärme von einem heiſseren zu einem kälteren Körper immer ein nicht umkehrbarer Vorgang ist, ohne daſs dabei Arbeit ins Spiel käme. Nur noch ein Beispiel. Wir hätten zwei durch eine Scheidewand getrennte Gefäſse, eins mit einem absoluten Gase gefüllt, das andere leer. Wir entfernen plötzlich die Scheidewand, ohne dem Gase Wärme zuzuführen. Dasselbe vergröſsert dann sein Volumen ohne Temperaturveränderung, indem es auch das zweite Gefäſs erfüllt. Es treten also nach der Anschauungsweise Most's weder Wärmemassen in dasselbe ein, noch aus ihm aus. Nun comprimiren wir es wieder langsam auf sein ursprüngliches Volumen und erhalten dabei seine Temperatur durch beständige Wärmeentziehung constant. Dann ist dem Gase während des letzten Vorgangs Wärme entzogen worden; es sind also nach Most's Vorstellung Warmemassen aus demselben ausgetreten. Während des ganzen Vorgangs sind also Wärmemassen ausgetreten, ohne daſs welche eingetreten wären, und trotzdem hat das Gas denselben Zustand, wie anfangs und trotzdem lieſse sich auch dieser Vorgang in einer unbegränzten Reihe von Turnen wiederholen, von denen jeder folgende den ersten gliche, womit denn doch der als Grundlage seines ganzen Beweises dienende Schluſs Most's, bündig widerlegt seyn dürfte, daſs sich der Körper nur dann zum Schlusse wieder in demselben Zustande befinden könne, wie anfangs, wenn die Summe der eingetretenen gleich der Summe der ausgetretenen Wärmemassen ist, was uns übrigens, da ja die Wärmemassen keine

Digitized by Google

wirklichen Massen sind, gar nicht Wunder nehmen kann. Wir können uns, wie es Most bei umkehrbaren Kreisprocessen macht, einen Punkt verzeichnen, dessen Ordinate die jedesmalige Temperatur des Körpers ist, dessen Abscisse aber bei jeder Zustandsänderung des Körpers um $\frac{dQ}{T}$ wächst. Derselbe bleibt während des ersten Theils des Vorgangs in Ruhe und beschreibt während des zweiten eine Gerade EE_1 Fig. 8, Taf. II, bei periodischer Wiederholung des Processes aber eine Reihe Geraden $EE_1, E_1E_2, E_2E_3 \ldots$ Natürlich könnte man dieselben auch durch kleine Temperaturveränderungen in geschlungene Curven (Fig. 9) oder auch (Fig. 10) in solche verwandeln, die genau so aussehen, wie die von Hrn. Most in diesen Annal. Bd. 138, Taf. V, Fig. 24, gezeichnete. Es treffen hier alle Prämissen zu, aus denen Hr. Most schliefsen zu können glaubt, dafs die Curve eine geschlossene sey, und doch ist sie es nicht. Also weder daraus, dafs der Körper zum Schlusse wieder denselben Zustand, wie anfangs hat, noch aus der Idee des Kreisprocesses, in welchem nach einer gewissen Zeit dieselben Zustände periodisch wiederkehren, folgt, dafs die Curve in sich zurückkehre, sondern einzig aus dem zweiten Hauptsatze. Man darf daher auch nicht *a priori* behaupten, dafs der Körper, wenn T und $\int\frac{dQ}{T}$ in der in Fig. 10 dargestellten Weise variiren, in E_1 nicht im selben Zustande wie in E seyn könne. Der neue Beweis Most's enthält also wieder die alte *petitio principii*; wie früher daraus, dafs er $\frac{dQ}{T}$ als Abscissendifferential aufträgt, so folgert er jetzt daraus, dafs er diesem Differential den Namen Wärmemasse giebt, dafs es, über eine geschlossene Curve integrirt, Null liefern müsse. Ich begreife überhaupt nicht, wie jemand, nur um nicht gestehen zu müssen, er habe in einem speciellen Falle geirrt, zu solchen Weitschweifigkeiten seine Zuflucht nehmen mag.

Um ja nicht mifsverstanden zu werden, wiederhole ich nochmals: Die Berechtigung der Anschauungsweise Most's

Digitized by Google

läfst sich aus dem zweiten Hauptsatze folgern; es ergiebt sich aus demselben, dafs man sich die Zuführung der Wärmemenge dQ bei der Temperatur T so vorstellen kann, als ob eine Masse $\frac{dQ}{T}$ mit dem Bewegungszustand T in den Körper eintrete; der Zufuhr derselben Wärmemenge bei höherer Temperatur entspricht dann der Eintritt einer kleineren Masse mit einem gröfseren Bewegungszustande. Insofern nämlich ist diese Vorstellungsweise erlaubt, als dann für jeden umkehrbaren Kreisprocefs die Summe der eingetretenen Massen gleich der Summe der ausgetretenen ist, während die zugeführte Wärmemenge im Allgemeinen nicht gleich der entzogenen ist, was aber wohl eigentlich gar nichts neues besagt. Nicht aber läfst sich umgekehrt aus der Anschauungsweise Most's, deren Berechtigung sonst ganz unerwiesen und welche für nicht umkehrbare Kreisprocesse falsch ist, der zweite Hauptsatz ableiten, zu dessen Begründung ganz andere Prämissen erforderlich sind. Bekanntlich folgt erst aus dem Clausius'schen Postulate, dafs man nicht ohne Ende Wärme in Arbeit verwandeln kann, dafs der integrirende Factor von dQ eine für alle Körper gleiche Function der Temperatur ist, zu deren Bestimmung dann die Eigenschaften idealer Gase dienen müssen. Wäre daher der Beweis aus so einfachen Prämissen, wie sie Hr. Most zu Hülfe nimmt, möglich, so würden die Bemühungen der übrigen Physiker, ihn aus gewissen Axiomen abzuleiten, geradezu lächerlich erscheinen.

Es erübrigt noch die Frage, ob die Most'sche Vorstellungsweise von den Wärmemassen besonders anschaulich, das Coordinatensystem Most's mit T als Ordinate und $\int\frac{dQ}{T}$ als Abscisse besonders zweckmäfsig sey. Nun darüber läfst sich natürlich nicht streiten. Was der Eine besonders anschaulich findet, kommt wieder dem Andern verwirrt vor. Nur scheint mir die Thatsache nicht für die Anschaulichkeit der Most'schen Auffassungsweise zu sprechen, dafs sie den Urheber selbst zu dem Fehlschlusse verleitete, es sey darin

Digitized by Google

ein Beweis des zweiten Hauptsatzes enthalten, ihn aber doch wieder so weit im Unklaren liefs, dafs er in der ersten Abhandlung selbst fürchtet, die Strenge des Beweises zu hoch angeschlagen zu haben.«

X. *Zur Moleculartheorie und Elektricitätslehre; von L. Lorenz in Kopenhagen.*

In einer Abhandlung über die mechanische Theorie der Wärme (*Ann. de chimie et de phys. t. 7*, 1866) hat Hr. A. Dupré einen niederen Gränzwerth für die Anzahl N der in einem Milligramm Wasser enthaltenen Molecüle gefunden; nämlich

$$N > 125 . 10^{18},$$

das heifst, dafs die Anzahl gröfser als 125 Trillionen sey. Ein ähnlicher, jedoch um etwas höherer Gränzwerth läfst sich in einer ganz anderen und, wie mir scheint, sehr einfachen Weise herleiten.

Ich werde zur Messung der Intensität eines elektrischen Stromes die elektromagnetische Einheit wählen, und als Einheit der Elektricitätsmenge nehme ich diejenige, die in einer Secunde durch den Querschnitt eines Leiters geht, wenn die Stromstärke in demselben gleich 1 ist. Als durchgegangene Elektricitätsmenge betrachte ich die Summe der positiven in der Richtung des Stromes, der negativen in entgegengesetzter Richtung gehenden Elektricitätsmengen. Alsdann ist die in absoluten Einheiten gemessene Abstofsung F zweier elektrischen Körper mit den Elektricitätsmengen e und e' und im Abstande r durch

$$F = a^2 \frac{e e'}{r^2}$$

ausgedrückt, indem

Digitized by Google

$$a = 31074 \cdot 10^7$$

ist.

Es sey ferner die elektrische *Spannung* eines Körpers diejenige Arbeit, die erfordert wird, um dem Körper die Einheit der Elektricitätsmenge mitzutheilen. Ist p die elektrische Spannung, e die Menge der Elektricität, so wird $p\,de$ die Arbeit, die zur Mittheilung der Elektricitätsmenge de erfordert wird; und die ganze der Spannung p und der Menge e entsprechenden Arbeit A ist durch

$$A = \int_0^e p\,de$$

bestimmt.

Ist zum Beispiel die Menge e auf der Oberfläche einer Kugel, deren Radius r ist, gleichmäfsig vertheilt, so wird die Spannung

$$p = \frac{a^2 e}{r},$$

und die von der Elektricität repräsentirte Arbeit

$$A = \frac{a^2 e^2}{2r} = \frac{pe}{2}.$$

Die Zersetzung eines Milligramms Wasser erfordert eine Arbeit, die von einer gewissen Menge Elektricität ausgeführt werden kann, indem die Spannung derselben um eine gewisse Gröfse vermindert wird. Nach Weber und Anderen wird ein Milligramm Wasser von 107 Stromeinheiten in der Secunde und also von 107 Elektricitätseinheiten zersetzt. Nennen wir N die Anzahl der in einem Milligramme enthaltenen Molecüle und e die Elektricitätsmenge, die jedes Molecül empfangen und abgeben mufs, um zersetzt zu werden, so wird also

$$Ne = 107.$$

Ferner ist, nach Bosscha, die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements in absoluten elektromagnetischen Einheiten, oder, was dasselbe ist, die Spannung des positiven Pols eines solchen Elements, dessen negativer Pol zur Erde abgeleitet ist, gleich

$$10258 \cdot 10^7,$$

Digitized by Google

eine Zahl, die sich auch aus den Versuchen von Favre und Silbermann ableiten läfst. Die Zersetzung des Wassers erfordert eine um 1,46 mal gröfsere Spannung; wird diese durch P bezeichnet, so hat man also

$$P = 15 . 10^{10}.$$

Denken wir uns die Wassermolecüle tetraëdrisch geordnet, so wird

$$N = \frac{\sqrt{2}}{\delta^3},$$

wenn δ der Abstand zweier Nachbarmolecüle ist, und die Elektricitätsmenge e, die ein Molecül empfangen hat, mufs sich in irgend einer Weise nahezu innerhalb einer Kugelfläche mit dem Durchmesser δ verbreitet haben. Die dieser Elektricitätsmenge e entsprechende Arbeit *wird nun ihren kleinsten Werth haben*, wenn die Elektricität gleichmäfsig über die Oberfläche dieser Kugel vertheilt ist, denn eine jede andere Anordnung der Elektricität würde eine vermehrte Arbeit erfordern. Die dieser Anordnung entsprechende Spannung wird

$$\frac{2a^2e}{\delta},$$

und diese Gröfse mufs also kleiner seyn als die aus einer anderen Anordnung derselben Elektricitätsmenge resultirende wirkliche Spannung P. Man hat also

$$\frac{2a^2e}{\delta} < P.$$

Aus diesen Gleichungen findet man

$$N < 1360 . 10^{18}, \text{ und } \delta < \frac{1}{10^7}\ ^{mm}.$$

Dieser Gränzwerth für die gesuchte Anzahl ist um 11 mal gröfser und für den Abstand δ etwa um die Hälfte kleiner als der von Dupré gefundene. Man sieht übrigens leicht ein, dafs der Gränzwerth für N noch höher gesetzt werden kann, wenn man annimmt, dafs die Elektricitätsmenge e auf der Oberfläche eines jeden der Atome, woraus ein Wassermolecül besteht, vertheilt ist. Dasselbe ergiebt sich auch aus der Betrachtung anderer, leichter zersetzbarer Körper,

Digitized by Google

und dieselbe Rechnung für das Silberoxyd (Ag O) ausgeführt, zeigt, dafs der Gränzwerth für N 27 mal gröfser, und für δ 3 mal kleiner gesetzt werden kann, wenn vorausgesetzt wird, dafs die Molecüle des Silberoxyds zwei Atome enthalten, und dafs ein Aequivalent Silberoxyd aus derselben Anzahl Molecüle wie ein Aequivalent Wasser besteht.

Es scheint mir auch bemerkenswerth, dafs, während die Elektricitätsmenge e einer Elektricitätsquelle mit der Spannung P die Arbeit Pe ausführt, in einem Molecüle mit derselben Elektricitätsmenge e und derselben Spannung P nur die Hälfte dieser Arbeitsmenge, nämlich $\frac{1}{2}Pe$, als Elektricität vorhanden ist, wenn sie von der Spannung P in die O übergeht. Es ist also *möglich*, dafs die Arbeitsmenge der Elektricität *bis zur Hälfte* für die chemische Action verloren gehen kann, um in einer anderen Form (als Wärme) aufzutreten.

XI. *Zur Theorie der Erdtemperatur; von O. Frölich.*

Poisson hat bekanntlich einen allgemeinen Ausdruck für die Temperatur der Erde in Function der Zeit für einen beliebigen Ort, wenn die von der Oberfläche an gerechnete Tiefe klein ist im Verhältnifs zum Erdradius, aufgestellt und die Methode angegeben, nach welcher die verschiedenen Elemente aus Beobachtungen berechnet werden können. Die wesentlichen Voraussetzungen, von welchen er ausging, sind folgende: dafs die Einwirkung der Absorption der Sonnenwärme in der Atmosphäre eine constante sey und ebenso diejenigen der eigenen Wärmestrahlung der Atmosphäre auf die Erde und der Leitung der die Erde berührenden Luftschicht, ferner dafs die an der Erdober-

Digitized by Google

fläche reflectirte Menge von Sonnenwärme für die verschiedenen Einfallswinkel dieselbe sey und dafs die innere Leitungsfähigkeit der Erde sich der Zeit nach nicht ändere. Endlich hat Poisson die unter Arago zu Paris angestellten Beobachtungen berechnet auf die in seiner Formel vorkommenden Elemente, theilweise aber unwahrscheinliche Werthe erhalten.

In meiner Doctordissertation (Sommer 1868) und seither im Anschlufs an dieselbe habe ich die Theorie der Erdtemperatur nach verschiedenen Richtungen hin zu vervollständigen gesucht und ich glaube dieselbe nun so weit gefördert zu haben, dafs sich Theorie und Beobachtung decken, d. h. dafs die Voraussetzungen, welche die Theorie macht, in der Beobachtung erfüllt und alle vorkommenden Elemente aus der Beobachtung bestimmt werden können.

Die wichtigste Voraussetzung von Poisson, dafs nämlich die Veränderung in der Absorption der Atmosphäre auf Sonnenwärme vernachlässigt werden könne, wurde fallen gelassen und diese wechselnde Einwirkung vollständig berücksichtigt. Die in die Erde eindringende Sonnenwärme, auf die Einheiten der Fläche und der Zeit bezogen, ohne Rücksicht auf atmosphärische Absorption, ist

$$\varepsilon\sigma . \cos\vartheta,$$

wenn ϑ die Zenithdistanz der Sonne, σ die bei senkrechter Einstrahlung auf die Flächeneinheit in der Zeiteinheit auffallende Sonnenwärme, ε das Verhältnifs der in die Erde dringenden Sonnenwärme zu der auffallenden, für den Einfallswinkel ϑ; mit Rücksicht auf Absorption dagegen ist diese Gröfse

$$2\sigma . e^{-\alpha\frac{z}{H}} . \cos\vartheta,$$

wenn α der Absorptionscoëfficient der Atmosphäre auf Sonnenwärme, H die Höhe der Atmosphäre und z der Weg der Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre; hier ist

$$z = -R . \cos\vartheta + (R + h)\sqrt{1 - \left(\frac{R}{R+h}\right)^2 \sin^2\vartheta},$$

Digitized by Google

wenn R der Radius der Erde. Die Gröfse $e^{-\alpha\frac{z}{H}} \cdot \cos\vartheta$ läfst sich nun nach Cosinus der Vielfachen von ϑ entwickeln und die Coëfficienten der Reihe werden schliefslich explicite Functionen von α und $\frac{H}{R}$.

Dadurch aber, dafs eine Reihe

$$\varepsilon\sigma[A_0 + A_1 . \cos\vartheta + A_2 . \cos 2\vartheta + \ldots]$$

für das von Poisson angenommene Glied $2\sigma . \cos\vartheta$ eingeführt wird, läfst sich auch eine andere ins Gewicht fallende Annahme von Poisson beseitigen, dafs nämlich ε nicht von ϑ abhänge, oder dafs für alle Werthe des Einfallswinkels gleich viel Sonnenwärme an der Erdoberfläche reflectirt werde; denn man kann sich ε ebenfalls in eine Reihe nach Cosinus der Vielfachen von ϑ entwickelt denken, so dafs die allgemeine Form für die Einwirkung der Sonnenwärme dieselbe bleibt und nur die Bedeutung der Coëfficienten durch Berücksichtigung der Veränderung von ε modificirt wird.

Es lassen sich nun zwei verschiedene Wege zur Lösung der Aufgabe einschlagen: einmal der Poisson'sche, nach welchem die Temperatur der Erde für das ganze Jahr fortlaufend als Function der Zeit dargestellt wird, dann aber derjenige, welchen Tralles (Berliner Akademie 1818 bis 1819) angegeben und für den einfachsten Fall durchgeführt hat, nach welchem die Formel für die Temperatur für jeden Tag und jede Nacht aufgestellt und durch Bestimmung der Constanten des Tages aus der vorhergehenden Nacht, der Nacht aus dem vorhergehenden Tag usw. ein Ausdruck für die Erdtemperatur an einem beliebigen Tage und ein anderer für dieselbe in einer beliebigen Nacht gefunden wird. Beide Wege sind von mir so weit vollständig durchgeführt worden, als es die Berechnung der Elemente aus Beobachtungen erfordert. Die Poisson'sche Methode läfst sich nämlich nur für die jährliche Periode benutzen, indem für die tägliche Periode die Coëfficienten ultraelliptische Inte-

Digitized by Google

grale enthalten und daher zur praktischen Berechnung nicht geeignet sind; die Tralles'sche Methode giebt umgekehrt praktische Ausdrücke für die tägliche Veränderung, die Art der Abhängigkeit dagegen ihrer Constanten von der Sonnenlänge, also von der jährlichen Periode, ist keine einfache. Hieraus geht bereits hervor, dafs mit der Formel nach Poisson nur Beobachtungen sich berechnen lassen, welche wenigstens Ein Jahr hindurch angestellt werden, mit der Formel nach Tralles dagegen alle Elemente aus den Beobachtungen Eines Tages und Einer Nacht bestimmt werden können, wenn es die Form der Function und die Genauigkeit der Messungen erlaubt. Nun zeigt sich aber nicht nur, dafs die Bestimmung der Elemente aus der Formel nach Tralles aus den Beobachtungen Eines ganzen Tages sicherer ist, als bei der anderen Formel, sondern auch, dafs die Combination Jahre lang fortgesetzter Beobachtungen zur Berechnung der Elemente keine Schwierigkeiten hat, da jene Constanten, die von der Sonnenlänge in nicht einfacher Weise abhängen, nicht zur Berechnung nöthig sind. Die nach Tralles erhaltene Formel bietet daher den Vortheil dar, dafs nach derselben beliebig kurze oder lange Zeiträume, z. B. je 5 Tage, Monate, usw., Reihen von heiteren, von bewölkten Tagen, von Tagen mit grofser, mit geringer atmosphärischer Feuchtigkeit usw. für sich betrachtet und berechnet werden können, so dafs sich dann vielleicht der Einfluſs der Beschaffenheit der Atmosphäre, des Sonnenstandes usw. auf die Werthe der Elemente erkennen läfst; natürlich sind hiezu Beobachtungen nöthig, die mit der gehörigen Zweckmäfsigkeit und Genauigkeit und in der gehörigen Anzahl angestellt wurden.

Die Formel nach Tralles läfst sich ferner anwenden auf den Fall eines beliebigen Anfangszustandes, diejenige nach Poisson nur auf den stationären, rein periodischen Endzustand der Erdtemperatur; nach der ersteren lassen sich daher auch Beobachtungen berechnen, die in aus Erde bestehenden Stäben aufserhalb des Erdbodens angestellt werden.

Digitized by Google

Die zu bestimmenden und auch bestimmbaren Elemente sind: die äufsere Leitungsfähigkeit der Erde, das Verhältnifs der inneren Leitungsfähigkeit zu dem Product aus specifischer Wärme und Dichtigkeit der Erde, die Sonnenwärme die in der Zeiteinheit in die Flächeneinheit der Erde eindringt, der Absorptionscoëfficient der Atmosphäre auf Sonnenwärme, die Temperatur einer Hülle, deren Strahlung derjenigen des Weltraums und derjenigen der Atmosphäre gleichkommt, die von der Eigenwärme der Erde herrührende Temperaturerhöhung, und endlich bei der Formel nach Tralles sogar noch die Höhe der Atmosphäre; bei der Formel nach Poisson sind diese Elemente sämmtlich für das ganze Jahr als constant angenommen, bei der Formel nach Tralles nur für Einen ganzen Tag oder für den in Betracht gezogenen Zeitraum. Man sieht, dafs mehrere Elemente hier vorkommen, über deren Werthe wir so gut wie nichts wissen, und es verdient ferner bemerkt zu werden, dafs die auf die Atmosphäre bezüglichen Elemente für die ganze Atmosphäre im Mittel gelten, nicht wie alle meteorologischen, den Luftdruck ausgenommen, nur für die unterste Luftschicht; es liefsen sich daher, wenn ihre Bestimmung gelänge, viel genauere Anwendungen auf die Wärmeverhältnisse der ganzen Erde machen, als bis jetzt möglich war.

Die nach Poisson erhaltene Formel habe ich in jener Dissertation auf die Beobachtungen von Königsberg und Brüssel angewendet und dabei, wenigstens bei den ersteren, durchaus wahrscheinliche Werthe gefunden.

Was die Beobachtungen betrifft, so stellt allerdings die Anwendung der Formel nach Tralles bedeutende Anforderungen an dieselben; namentlich müfste in der obersten Schicht auch in der Nacht beobachtet werden. Die Voraussetzungen jedoch, welche die Theorie macht, scheinen mir erfüllbar: der Einfluſs des Tagwassers, d. h. der Veränderung der inneren Leitungsfähigkeit, würde beseitigt, indem man trockene Erde in einen völlig verschlossenen Cylinder von gutleitendem Blech einfüllte und den Cylinder in die Erde eingrübe — allerdings wäre dann die äufsere Leitungs-

Digitized by Google

fähigkeit nicht mehr diejenige der wirklichen Erde; die unterste Luftschicht würde unwirksam gemacht durch eine luftleere, auf die obere Grundfläche aufgesetzte Kapsel, welche nach dem Himmel zu durch eine Glasplatte verschlossen wäre, — die Absorption der Glasplatte auf Sonnen- und Himmelswärme liefse sich besonders untersuchen; die Temperaturmessung geschähe vermittelst Thermoketten; die Variation der Reflexion der Sonnenwärme an der Erdoberfläche mit dem Einfallswinkel liefse sich auch besonders untersuchen und in Rechnung bringen.

Es wäre zu wünschen, dafs Beobachtungen nach diesem oder einem anderen zweckentsprechenden Plan angestellt würden; zur Berechnung wäre der Schreiber Dieses jederzeit gerne bereit.

Hohenheim, im Mai 1870.

XII. *Bemerkungen über den »Diamant aus Böhmen«; von Prof. V. L. v. Zepharovich in Prag.*

(Briefliche Mittheilung.)

Die in diesen Annalen vom Jahre 1870 Bd. 139, S. 188 mitgetheilte, einem Prager Tagesblatte entlehnte Nachricht über die »Auffindung von Diamanten in Böhmen« veranlafst mich Ihnen zwei Blätter der Zeitschrift des naturwiss. Vereines Lotos in Prag zu übersenden, in welchen einige Bemerkungen über den erwähnten Fund enthalten sind. Aus denselben geht zunächst hervor, dafs in der Ueberschrift des citirten Aufsatzes unrichtiger Weise die vielfache, statt der einfachen Zahl angewendet wurde, denn nur ein einziges Steinchen, welches sich als Diamant erwies, wurde unter den zum Verarbeiten bestimmten Pyropen im Herbste v. J. in der Schleifwerkstätte zu Dlaschkowitz aufgefunden. Diefs ist das Thatsächliche; das Weitere aber, dafs der Dia-

Digitized by Google

mant aus der diluvialen Pyrop führenden Ablagerung selbst stamme, ist eine Annahme, welche, wenn man alle Umstände berücksichtigt, an Wahrscheinlichkeit mehr gegen, als für sich hat, und wenigstens mit einigem Vorbehalt hätte mitgetheilt werden sollen. Ich konnte daher wohl meine erste Notiz über den Fund in der Lotos-Zeitschrift (Februar, 34) mit den Worten schliefsen. »Während demnach die Bestimmung des Steinchens als Diamant aufser aller Frage ist, dürfte doch die Angabe bezüglich seines Vorkommens noch weitere Nachweise erfordern. Es wäre demnach bei dem besonderen Interesse, welches sich an die vorliegenden Nachrichten knüpft, und den Eigenthümlichkeiten der Lagerstätte im Vergleich mit den bekannten Diamant-Fundstellen, sehr wünschenswerth, dafs sorgfältige fachmännische Erhebungen eingeleitet würden, um zunächst das Vorkommen des Diamanten als eines böhmischen ganz sicher zu stellen«. Ueber die Berücksichtigung dieser gewifs berechtigten Forderung einer fachmännischen Untersuchung der angeblichen Lagerstätte ist seither nichts bekannt geworden; im Gegentheil scheint es, dafs das Vorkommen des Diamanten in der Pyropen führenden Ablagerung bei Dlaschkowitz, für Jene welche hierüber von Prag aus die Nachricht nach allen Seiten sandten, aufser aller Frage stehe; im böhmischen Museum wurde sogar das Steinchen, mit der Unterschrift »der erste böhmische Diamant« zur Schau gestellt! Aber nicht allseitig wurde das gemeldete Vorkommen als ein über Jeden Zweifel erhabenes aufgenommen; es wurde auch gelegentlich des Berichtes über die Untersuchung einer Edelstein führenden Quartär-Localität in Sachsen darauf hingewiesen, dafs hier eine Täuschung wohl möglich sey (Isis, 1870, 12). Gewifs dürfte zu letzterer Annahme einige Berechtigung vorliegen, denn schliefslich ist, wie ich in der Zeitschr. Lotos (Juni, 100) bemerkte, doch die eigentliche Fundstelle des »böhmischen Diamanten« eine Werkstätte, in der Pyrope geschliffen und auch mit Diamant gebohrt werden, und so lange man nicht im Pyropensande selbst Diamanten aufgefunden haben wird, müssen auch die über dieses Vorkommen

Digitized by Google

verbreiteten, ohne jeglichen Vorbehalt mitgetheilten und auf keinerlei fachmännische Erhebung oder Untersuchung sich stützenden Nachrichten, mindestens als verfrüht bezeichnet werden.

XIII. *Merkwürdiger Blitzschlag;*

von Dr. J. G. Fischer,
Director d. höheren Bürgerschule in Hamburg.

Am 17. Juni d. J. gegen 3 Uhr Nachmittags ward mein ziemlich isolirt und hoch gelegenes Landhaus vom Blitze getroffen, mehrere Minuten bevor der erste Regentropfen fiel. Der von einer gewaltigen Detonation begleitete Feuerstrahl zerschmetterte einen Schornstein und ward durch einen benachbarten schmalen Zinkstreifen bis an das metallene Regenrohr, durch dieses in den Erdboden geleitet. — An dem vorher unversehrten Regenrohr waren nach dem Gewitter drei Oeffnungen sichtbar; die mittlere, wie durch Druck von innen nach aufsen entstanden, mit nach aufsen geklappten Metallfetzen; die beiden anderen wie eingedrückt, so dafs das Rohr durch die hineingeschlagenen Metalltheile verschlossen war. An dem Punkt, wo das Wasserrohr in den Erdboden führte, war letzterer zu einer $1\frac{1}{2}$ Fufs tiefen Höhlung aufgewühlt; die durch die so entstandene Oeffnung blofsgelegte thönerne Sielröhre war in Splitter zerschmettert. Offenbar war der elektrische Funke an dieser Stelle bis zu dem etwa 12 Fufs tiefer befindlichen Grundwasser durchgeschlagen, ohne dem nicht ganz bis zum Niveau eines benachbarten Wassergrabens folgenden Wasserlaufe zu folgen. Den Gartenarbeitern war der Blitz wie ein gewaltiger Feuerklumpen erschienen; gleichwohl war an dem benachbarten, theilweise zertrümmerten Holzwerke des Daches keine Spur einer Zündung, an den Oeffnungen des zinkenen Wasser-

Digitized by Google

rohrs keine Spur einer Schmelzung zu bemerken. Die hervorgebrachten mechanischen Wirkungen (Zertrümmerung des Schornsteins, Aufschlagen der Thüre eines mit letzterem in Verbindung stehenden Ofens im Erdgeschofs; Erfüllung des betreffenden Zimmers mit Rufs; Durchlöcherung des Regenrohrs etc.) lassen sich vielleicht als Wirkungen des Luftdrucks erklären, wobei jedoch die Verschiedenartigkeit der drei Oeffnungen im Regenrohr eine besondere Berücksichtigung beanspruchen würde.

Interessanter waren die magnetisirenden Wirkungen dieses Blitzschlages. In einem Zimmer des Erdgeschosses, an dessen Wand — südöstliche Ecke — der Blitz herunterfuhr, waren sämmtliche Eisen- und Stahl-Geräthe (Scheeren, Nadeln, Gabeln, Messer, Zangen usw.) stark magnetisch geworden, mit alleiniger Ausnahme einer einzigen Maschinen-Nähnadel, die im Augenblicke der Detonation vertikal in der Maschine gesessen, also mit der Richtung des Blitzes parallel gestanden hatte. Die Lage, welche jene Geräthe während des Gewitters gehabt hatten, wurden genau (nach den Himmelsgegenden) notirt, ebenso die Lage der an jedem einzelnen entstandenen magnetischen Pole. Da nun der rechts an dem uns zugewendeten Südpole eines Elektromagnets heruntergehende elektrische Strom positiver, der links an demselben heruntergehende Strom negativer Art seyn mufs, so liefs sich *übereinstimmend* aus der Lage *aller* entstandenen magnetischen Pole der Schlufs ziehen, dafs der aus der Höhe niedergefahrene Blitz ein Funke negativer Elektricität gewesen seyn mufs. — Es wäre zu wünschen, dafs sich nach Blitzschlägen die Aufmerksamkeit naturkundiger Anwohner auf die Polarität der etwa entstandenen Magnete richtete, aus deren Pol-Lage sich stets ein sicherer Schlufs auf die gerade vorherrschende Art der Luft-Elektricität wird ziehen lassen. — Ob auch empfindliche, in der Nähe von Blitzableitern aufgestellte Magnetnadeln schon während des Gewitters durch etwaige Schwankungen einen Schlufs auf die Art der Luftelektricität ermöglichen, ist wahrscheinlich — weil in den Leitungen ein beständiger Austausch der

Digitized by Google

Luftelektricität mit derjenigen des Erdbodens stattfindet — wird aber erst durch darauf gerichtete Versuche constatirt werden können. — Ich bemerke nur noch, dafs die im Moment des Schlages in dem betreffenden Zimmer anwesenden Personen, obgleich zum Theil mit den magnetisch gewordenen Geräthen beschäftigt — keinen anderen Eindruck, als den eines überwältigenden Schreckes erhielten. Letzterer hat indessen auf die Thiere des Hofes nachhaltig gewirkt. Eine Henne, die ihrem Brutgeschäft 18 Tage lang mit Ausdauer obgelegen hatte, liefs die Eier in Stich und war nicht zur Beendigung des Brütens zu bringen. — Nachgrabungen nach etwa geschmolzenen Partien des Sandbodens unter der vom Blitz getroffenen Stelle können der jetzigen Blüthezeit wegen erst später angestellt werden.

Hamburg, den 8. Juli 1870.

Zusatz. — Zur directen Bestimmung der positiven oder negativen Beschaffenheit der Luft, auch etwa vorüberziehender einzelner Wolken, dürfte es sich empfehlen, die von hoch — etwa auf Kirchthürmen — gelegenen Blitzstangen abwärts führenden kupfernen, und auf dieser Strecke gut isolirten Leitungen in mehrfachen Spiralen um eine Stange weichen Eisens zu führen, bevor dieselben mit dem Grundwasser in leitende Verbindung gesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Windungsrichtung der Spiralen dürfte man in den entstehenden magnetischen Polen jener Eisenstange ein ebenso einfaches wie deutliches Kennzeichen der jedesmal vorherrschenden positiven oder negativen Luftelektricität haben.

Hamburg, den 12. Juli 1870.

Digitized by Google

XIV. *Ueber das Verhältnifs der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volum zu der unter constantem Druck. Aus einem Briefe des Hrn. Dr. Witte.*

Plefs, Oberschlesien, 28 Juni 1870.

— Das Resultat wiederholt angestellter Experimente hatte es mir längst zweifelhaft gemacht, ob das Verhältnifs $\frac{c}{c_1}$ der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volumen zur specifischen Wärme derselben bei constantem Drucke ein constantes wäre, da ich für gleiche Compressionen innerhalb der Fehlergränzen immer wieder dieselben Resultate erhielt, während die Werthe für andere Compressionen, unter sich übereinstimmend, nicht unerheblich von den übrigen abwichen. Nach der in diesen Annalen Bd. 138 S. 159 von mir angeführten Reihe könnte man vermuthen, dafs in der Nähe von 1,296 ein Minimum liege.

Dafs $\frac{c}{c_1}$ nicht constant ist, ergiebt sich auf folgende Weise:

Die Formel für $\frac{c}{c_1}$ (a. a. O. S. 158: im Texte ist dort v und v' verwechselt; in der Anmerkung ist die Formel richtig) läfst sich folgendermafsen umgestalten:

$$\frac{c}{c_1} = 1 + \frac{p'v' - pv}{p(v - v')} = \frac{p' - p}{p} \cdot \frac{v'}{v - v'},$$

wo v das ursprüngliche Volumen eines Gases, p den Druck desselben, v' und p' die entsprechenden Werthe nach erfolgter Compression, während welcher das Gas keine Wärme hat abgeben können, bedeuten. Nehmen wir nun drei correspondirende Werthe, v, v', v'' und p, p', p'' und setzen

$$v - v' = v' - v'' = \Delta v;\ p' - p = \Delta p;\ p'' - p' = \Delta p'$$

und bezeichnen durch (v, p) das Gas vom Volumen v und dem Drucke p. Denken wir uns nun

1) (v, p) comprimirt zu (v', p'), so ist

Digitized by Google

$$\frac{c}{c_1} = \frac{p'-p}{p} \cdot \frac{v'}{v-v'}, = \frac{\Delta p}{p} \cdot \frac{v-\Delta v}{\Delta v}$$

2) (v', p') comprimirt zu (v'', p''), so ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{p''-p'}{p'} \cdot \frac{v''}{v'-v''} = \frac{\Delta p'}{p+\Delta p} \cdot \frac{v-2\Delta v}{\Delta v}$$

3) (v, p) comprimirt zu (v'', p''), so ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{p''-p}{p} \cdot \frac{v''}{v-v''} = \frac{\Delta p+\Delta p'}{p} \cdot \frac{v-2\Delta v}{2\Delta v}$$

Man würde also zwischen Δv, Δp, $\Delta p'$ drei Gleichungen haben, während doch zwei von ihnen Functionen der dritten, hier Δv, seyn müssen. Man könnte noch vermuthen, dafs die Gleichungen nicht von einander unabhängig wären. Doch springt der Widerspruch, den sie enthalten, bei ihrer Auflösung sofort in die Augen.

»Das Verhältnifs $\frac{c}{c_1}$ der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Drucke zur specifischen Wärme bei constantem Volumen ist also nicht constant, sondern eine Function der Temperatur oder des Druckes oder dieser beiden Gröfsen.«

In experimenteller Hinsicht kann ich die Arbeit augenblicklich leider nicht weiter führen.

XV. *Ueber das Minimum der prismatischen Ablenkung; von A. Kurz.*

Die Figur 14 und das Raisonnement in dem Aufsatze des Hrn. Dr. Most Ann. Bd. 139 S. 505 enthalten ein Versehen, welches der Verfasser unterdessen schon wahrgenommen haben wird. Zur Paarung der Strenge mit der Einfachheit möchte ich zeigen, dafs es vortheilhaft ist, gleich am Anfange der Betrachtung die Totalität der durchs Prisma transmissiblen Strahlen ins Auge zu fassen. Dieselbe erstreckt sich von der Incidenz 90°, d. i. von dem *zur* brechenden Kante *hin* streifenden Strahle, gegen die Normalincidenz, und auch

Digitized by Google

noch darüber hinaus, in den Quadranten der negativen Incidenzen kann man sagen, wenn nämlich der brechende Winkel m des Prismas kleiner ist als der Gränzwinkel g der totalen Reflexion. Der Winkelraum der transmissiblen Strahlen nimmt zur rechten, zum spitzen und bis 0 ab, wenn $m = g$, $> g$, $= 2g$ ist.

Bei einer einzigen brechenden Fläche hat man vorausgeschickt die Kenntnifs der stetigen Abnahme der Ablenkung mit der Abnahme der Incidenzen; erstere geschieht von $(90 - g)$ aus bis 0, wenn die letztere von 90° bis 0 vorgenommen wird. Diese Betrachtung ist auf die Natur der Sinusfunction ohne weiteres gründbar.

Beim Prisma von $m < g$, als dem allgemeinsten Falle, ist die Totalablenkung, wenn man als erste Incidenz wieder 90° nimmt und dieselbe successive verringert, vorerst gleich der Differenz der beiden Ablenkungen; aber der Minuend nimmt viel stärker ab als der Subtrahend; der letztere wird einmal 0 und von da weg zum Summanden. Noch ist der erste Summand (vorher Minuend) gröfser als der zweite, bis beide einander gleich werden. Von da ab tritt die Wiederholung der bisherigen Scenerie in umgekehrter Ordnung ein, wenn man nämlich rechts und links vom Prisma, beziehungsweise die beiden Summanden vertauscht (wenn man will die Austrittspunkte der Strahlen ebenfalls in einen einzigen Punkt zusammengeschoben) denkt. Und der Beweis ist fertig.

Beim Prisma $m > g$ ist die totale Ablenkung schon von Anfang an gleich der Summe der beiden einzelnen; $m = g$ liefert für die Incidenz 90° die zweite Ablenkung 0.

Auf die constructive Behandlung dieses und anderer Probleme von Reusch aufmerksam zu machen, wäre ganz überflüssig, wenn man sich nicht auf die seit Erscheinen des Bandes 117 i. J. 1862 neu eingetretenen Leser dieser Annalen bezöge. Nur da man die besondere Schulung hiefür nicht immer voraussetzen oder eintreten lassen kann, wird auch eine mehr unmittelbare Behandlungsart sich forterhalten.

Augsburg am 6. Mai 1870.

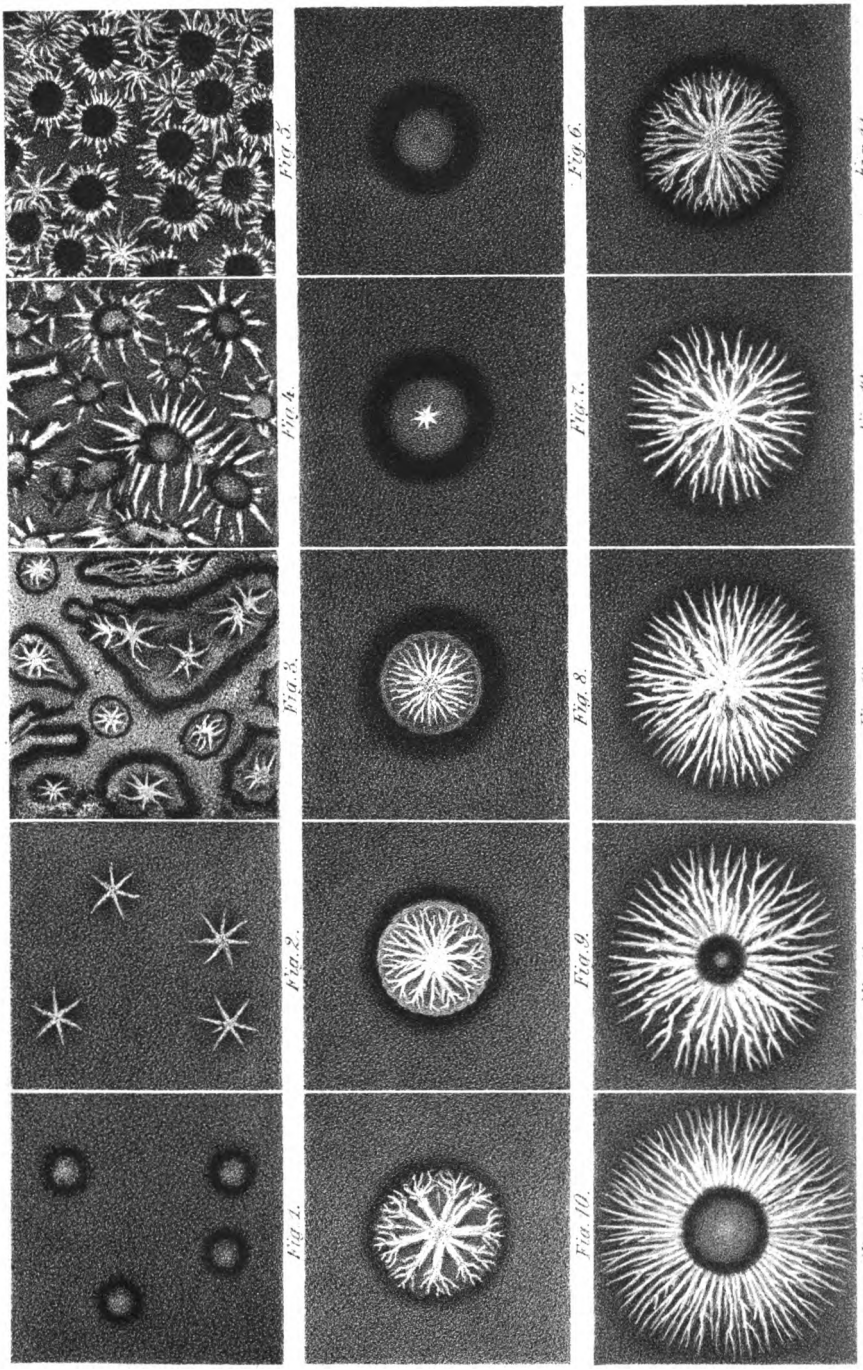
Digitized by Google

XVI. *Leichte Anfertigung einer Flüssigkeit zur Erzeugung der Plateau'schen Gleichgewichtsfiguren ohne Schwere; von Rudolph Böttger.*

Zur Erzeugung dieser Figuren, sowie zur Bildung ungewöhnlich grofser, desgleichen stundenlang andauernder, mit dem prachtvollsten Farbenschimmer auftretender Seifenblasen läfst sich sehr vortheilhaft eine Flüssigkeit verwenden, deren Anfertigung leicht und auf folgende Weise schnell ausführbar ist. Man überschüttet in einer geräumigen Flasche fein geschabte *Palmölseife* mit *kaltem* destillirtem Wasser und bereitet sich durch starkes Umschütteln damit eine möglichst gesättigte Lösung, filtrirt diese durch poröses graues Fliefspapier und versetzt sie mit etwa einem Drittel ihres Volums chemisch reinen concentrirten *Glycerins*. Vor jedesmaligem Gebrauche derselben erscheint es zweckmäfsig, sie leicht umzuschütteln. Unter Mitwirkung eines kleinen, mit einer Kautschukröhre versehenen Glastrichters von etwa 2 Zoll Durchmesser lassen sich mit dieser Flüssigkeit ungewöhnlich lang andauernde und mit stets wechselnder Farbenpracht auftretende Seifenblasen anfertigen, vorausgesetzt, dafs dieselben unmittelbar nach ihrer Erzeugung vorsichtig auf einen schwach oxydirten und mit der in Rede stehenden Seifenlösung stark benetzten Eisendrahtring niedergelassen werden. Blasen von 1 Fufs Durchmesser und darüber halten sich, wenn sie vor Erschütterung und Luftzug gehörig geschützt werden, nicht selten 5 bis 10 Minuten, solche von 2 bis 3 Zoll Durchmesser aber stundenlang, ja in den meisten Fällen 10 bis 20 Stunden (Jahresbr. d. phys. Vereins zu Frankf. a. M. 1868 — 69).

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

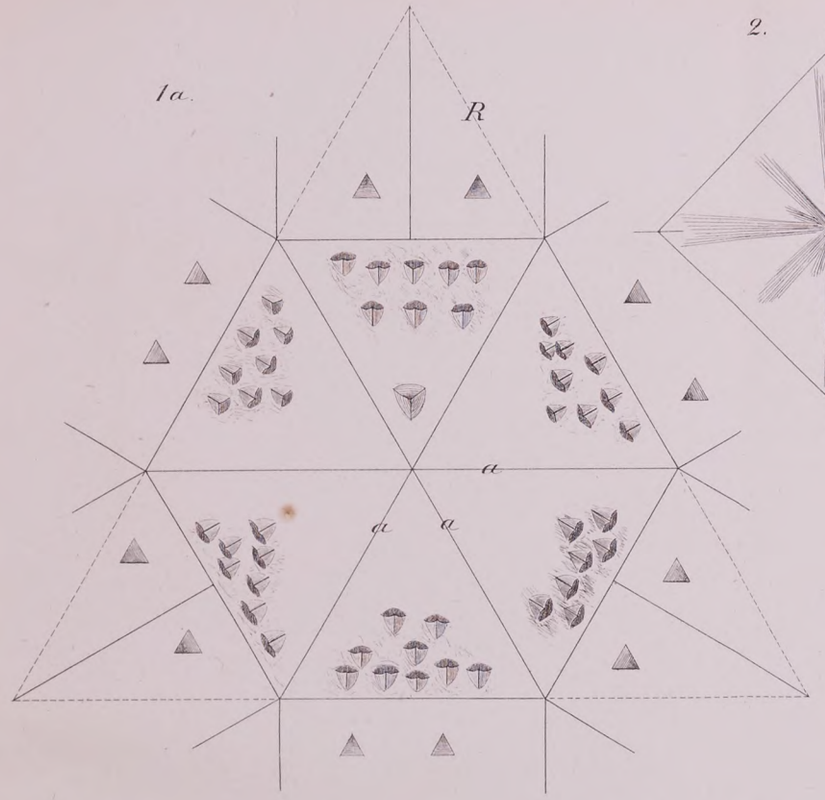


Lith. Anst. v. Gebrüder Obpacher, München.

Digitized by Google

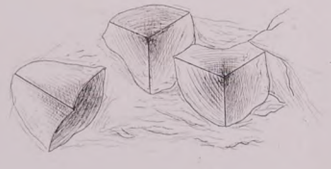
Digitized by Google

1a.

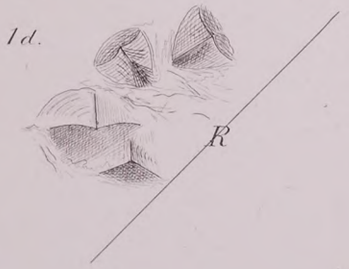


1b

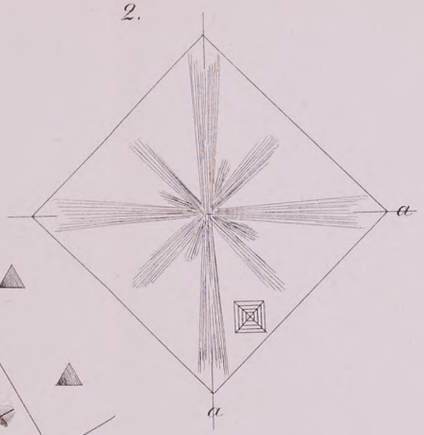
1c.



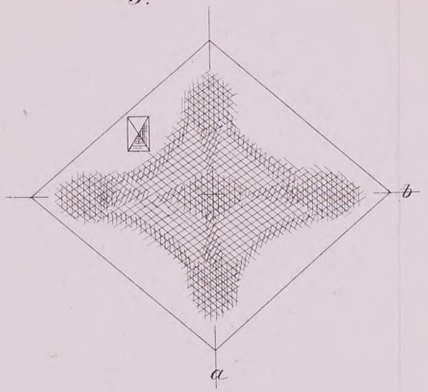
1d.



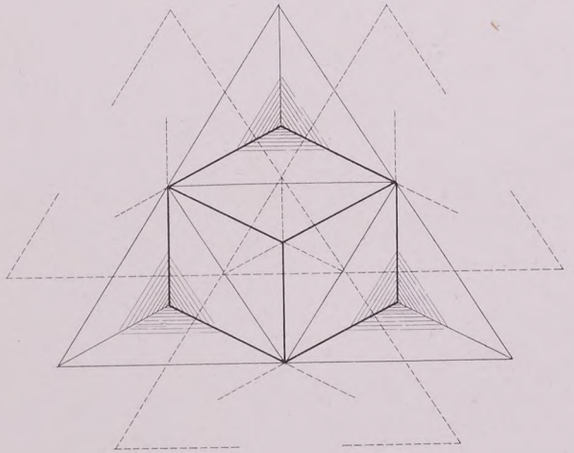
2.



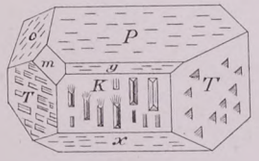
3.



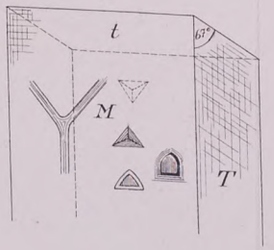
5.



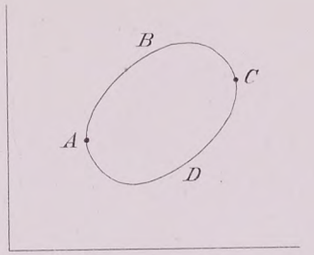
6.



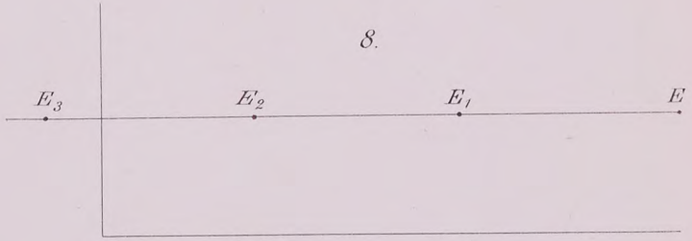
4.



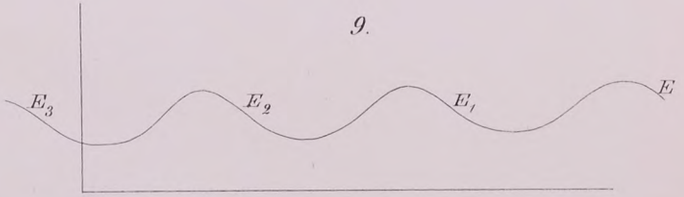
7.



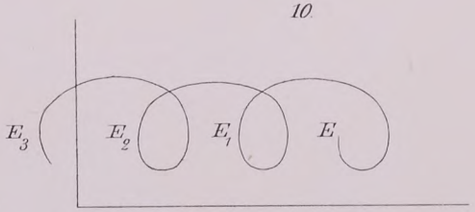
8.



9.



10.



A. Schütze Lith. Inst. Berlin.

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 2.

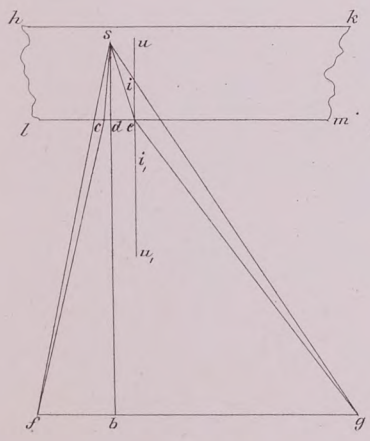


Fig. 3.

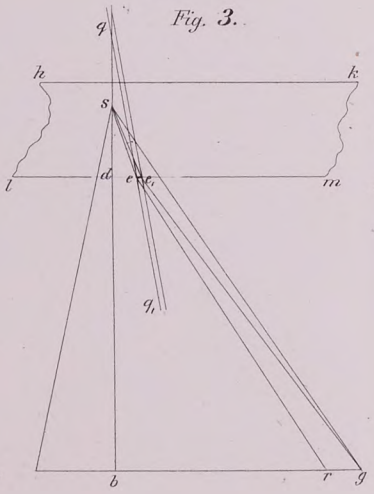


Fig. 4.

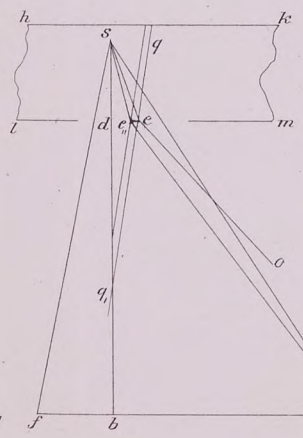


Fig. 5.

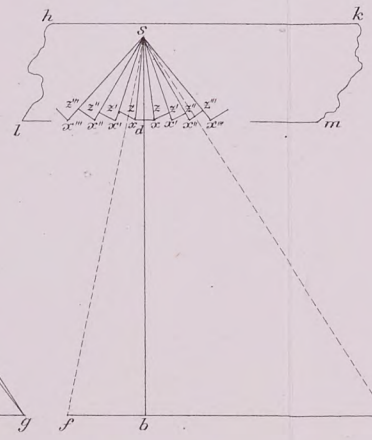
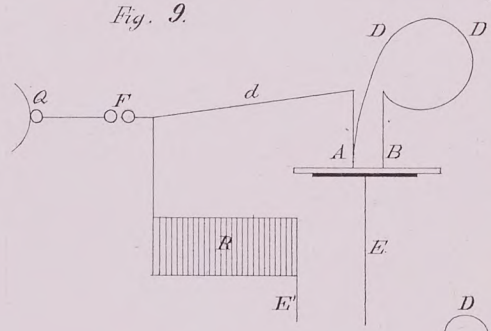


Fig. 9.



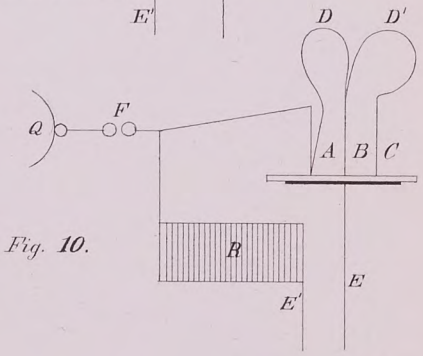


Fig. 10.

Fig. 1.

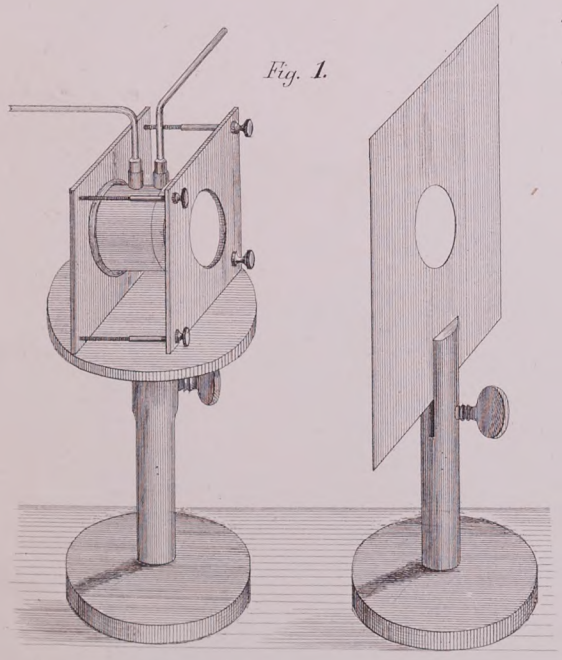


Fig. 6.

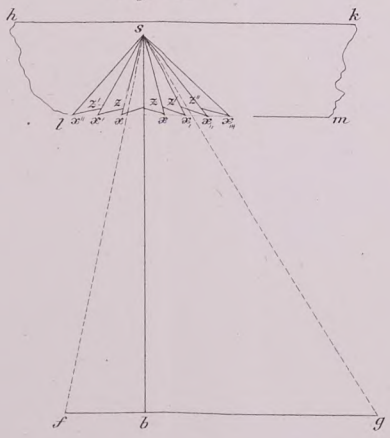


Fig. 13.

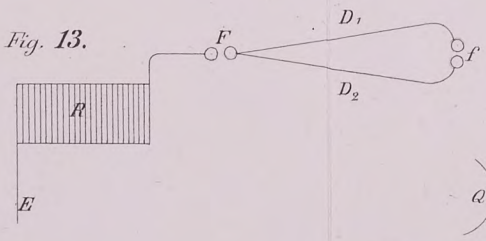
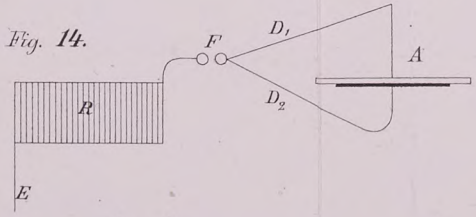


Fig. 14.



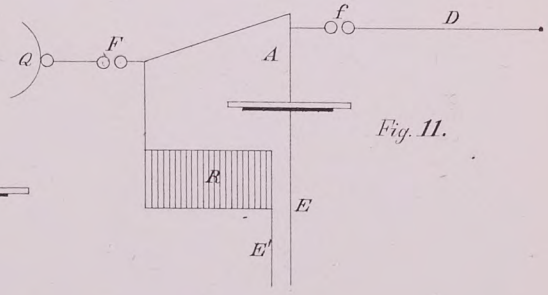


Fig. 11.

Fig. 8.

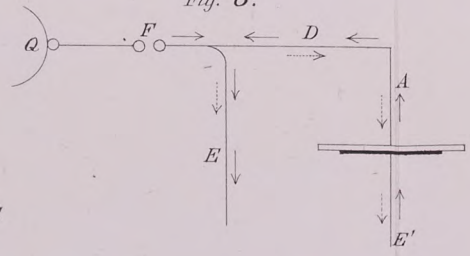
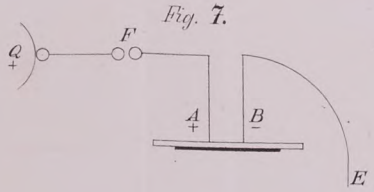


Fig. 7.



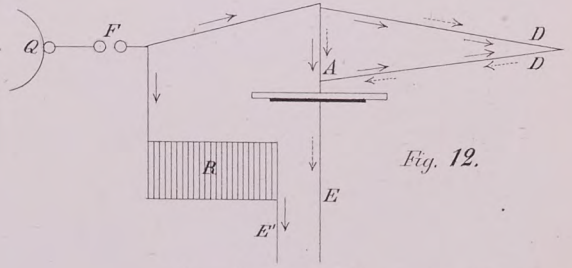


Fig. 12.

A. Schütze Lith. Inst. Berlin.

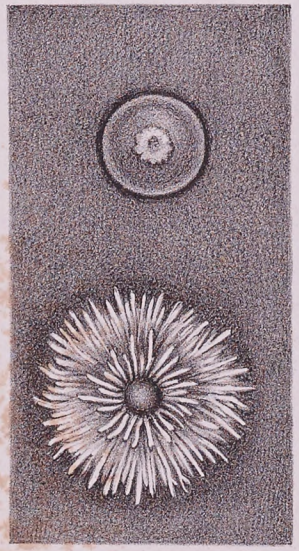
Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. CXI. St. 3.

Digitized by Google

Digitized by Google

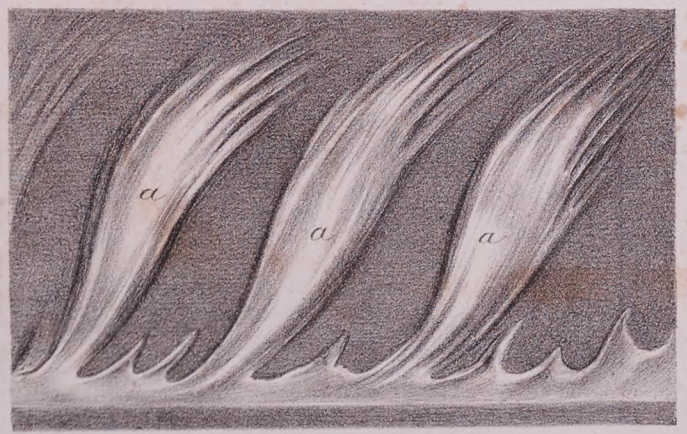
1.

2.

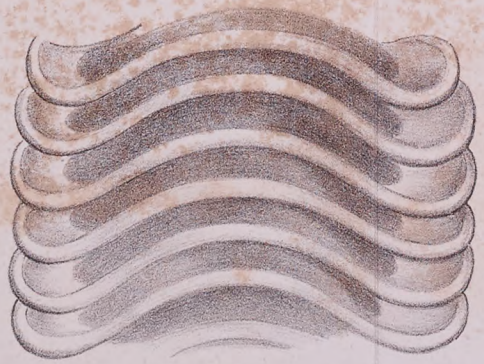


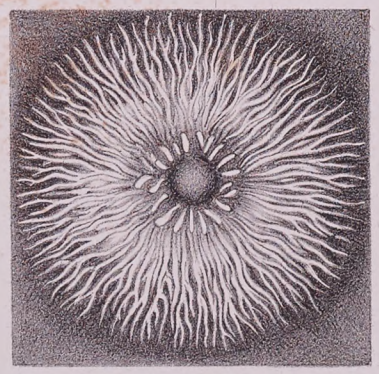
5.

3.



4.





A. Schütze Lith. Inst. Berlin.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

30620

Digitized by Google

Digitized by Google